SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN UND KOMPLEXCHEMISCHES VERHALTEN MEHRZÄHNIGER FURYL- UND FURFURYL-PHOSPHANE SOWIE IHR EINFLUSS AUF DIE SELEKTIVITÄT UND DEN UMSATZ BEI DER ETHANOLSYNTHESE AUS METHANOL

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
CHRISTOPH SCHEYTT
aus Schwäbisch Hall

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543904_0064

SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN UND KOMPLEXCHEMISCHES VERHALTEN MEHRZÄHNIGER FURYL- UND FURFURYL-PHOSPHANE SOWIE IHR EINFLUSS AUF DIE SELEKTIVITÄT UND DEN UMSATZ BEI DER ETHANOLSYNTHESE AUS METHANOL

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
CHRISTOPH SCHEYTT
aus Schwäbisch Hall

1986

Tag der mündlichen Prüfung	21. Januar 1986
Dekan	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. E. Lindner
möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für die großzügige
Unterstützung sowie sein stetes Interesse herzlich danken.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn Dr. W. Hiller und Herrn Dr. R. Fawzi herzlich.

Ferner danke ich den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, Frl. M. Engel, Herrn C. Farag, Frau A. Schauß, Herrn W. Schober und Herrn H.-J. Wurmstich sowie meinen Kollegen Herrn H. A. Mayer, Frau P. Neese, Herrn M. Stängle und Herrn R. Tittmann für spektroskopische und analytische Messungen.

Besonderer Dank gilt Herrn P. Wegner für die Durchführung der Hochdruckversuche und freundliche Zusammenarbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	4
1.	Darstellung und Charakterisierung der Furylphosphane 1a,c-e, 5	5
1.1.	Diskussion der Massen- und NMR-Spektren	6
2.	Darstellung und Charakterisierung der Furfurylphosphane 4a-f, 6, 7	7
2.1.	Diskussion der Massen- und NMR-Spektren	10
3.	Untersuchungen des komplexchemischen Verhaltens P,O-haltiger Furyl- und Furfurylphosphane an Carbonylchrom- und Carbonylwolfram-Komplexen ..	27
3.1.	Versuche zur Substitution von π-Systemen oder schwachen σ-Donatoren in Carbonylchrom-Komplexen durch Furyl- und Furfurylphosphane	27
3.2.	Kristallstruktur von trans-$(OC)_4Cr[CH_3P(C_4H_3O)_2]_2$	28
3.3.	Versuche zur Substitution von THF in Pentacarbonylwolfram-Komplexen durch Furfurylphosphane	32
3.4.	Diskussion der spektroskopischen Daten	34
4.	Hochdruckversuche	43
	EXPERIMENTELLER TEIL	53
1.	Allgemeine Vorbemerkungen	53
1.1.	Arbeitsmethodik	53

Seite

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 53

1.3. Bemerkungen zu den Analysen 55

1.4. Bemerkungen zu den Messungen 55

2. Vorschriften zur Darstellung der Furylphosphane 1a,c-e, 5 56

2.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Liganden $RP(C_4H_3O)_2$ (1a,c,e) und $Ph_2PC_4H_3O$ (5) . 56

2.1.1. Di(2-furyl)phenylphosphan (1a) 56

2.1.2. Di(2-furyl)methylphosphan (1c) 57

2.1.3. t-Butyldi(2-furyl)phosphan (1e) 57

2.1.4. (2-Furyl)diphenylphosphan (5) 58

2.2. Ethyldi(2-furyl)phosphan (1d) 58

3. Vorschriften zur Darstellung der Phosphoniumsalze 2a-f, 3 und der Liganden $RP(CH_2C_4H_3O)_2$ (4a-f) und $Ph_2PCH_2C_4H_3O$ (6) 59

3.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphoniumsalze 2a-c,e,f, 3 59

3.1.1. Trifurfurylphenylphosphoniumbromid (2a) 60

3.1.2. Trifurfurylmesitylphosphoniumbromid (2b) 60

3.1.3. Trifurfurylmethylphosphoniumbromid (2c) 60

3.1.4. t-Butyltrifurfurylphosphoniumbromid (2e) 61

3.1.5. Tetrafurfurylphosphoniumbromid (2f) 61

3.1.6. Difurfuryldiphenylphosphoniumbromid (3) 62

3.2. Ethyltrifurfurylphosphoniumiodid (2d) 62

3.3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphane $RP(CH_2C_4H_3O)_2$ (4a-f) und $Ph_2PCH_2C_4H_3O$ (6) 63

Seite

3.3.1. Difurfurylphenylphosphan (4a) 63
3.3.2. Difurfurylmesitylphosphan (4b) 63
3.3.3. Difurfurylmethylphosphan (4c) 64
3.3.4. Ethyldifurfurylphosphan (4d) 64
3.3.5. t-Butyldifurfurylphosphan (4e) 65
3.3.6. Trifurfurylphosphan (4f) 65
3.3.7. Furfuryldiphenylphosphan (6) 66
4. 2-(5-Methyl-2-furyl)ethyldiphenylphosphan (7) .. 66
5. Vorschriften zur Darstellung der Metall-Komplexe trans-$(OC)_4CrL_2$ (8a,c,e, 9), $(OC)_5WL$ (10a-c, e,f, 11, 12), $(OC)_4WL$ (13a-c,e,f, 14, 15) und $(OC)_4WLL'$ (16, 17) 67
5.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 5a,c, 9 67
5.1.1. trans-Tetracarbonyl-bis[di(2-furyl)phenylphosphan]chrom (8a) 67
5.1.2. trans-Tetracarbonyl-bis[di(2-furyl)methylphosphan]chrom (8c) 68
5.1.3. trans-Tetracarbonyl-bis[2-(5-methyl-2-furyl)-ethyldiphenylphosphan]chrom (9) 68
5.2. trans-Tetracarbonyl-bis[t-butyldi(2-furyl)-phosphan]chrom (8e) 69
5.3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pentacarbonylphosphanwolfram-Komplexe 10a-c,e,f, 11, 12 70
5.3.1. Pentacarbonyl[difurfurylphenylphosphan]-wolfram (10a) 70

Seite

5.3.2. Pentacarbonyl[difurfurylmesitylphosphan]-wolfram (10b) 70

5.3.3. Pentacarbonyl[difurfurylmethylphosphan]-wolfram (10c) 71

5.3.4. Pentacarbonyl[t-butyldifurfurylphosphan]-wolfram (10e) 71

5.3.5. Pentacarbonyl[trifurfurylphosphan]-wolfram (10e) 72

5.3.6. Pentacarbonyl[furfuryldiphenylphosphan]-wolfram (11) 72

5.3.7. Pentacarbonyl[2-(5-methyl-2-furyl)ethyldiphenylphosphan]wolfram (12) 72

5.4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tetracarbonylphosphanwolfram-Komplexe 13a-c,e,f, 14, 15 73

5.4.1. Tetracarbonyl[difurfurylphenylphosphan]-wolfram (13a) 73

5.4.2. Tetracarbonyl[difurfurylmesitylphosphan]-wolfram (13b) 73

5.4.3. Tetracarbonyl[difurfurylmethylphosphan]-wolfram (13c) 74

5.4.4. Tetracarbonyl[t-butyldifurfurylphosphan]-wolfram (13e) 74

5.4.5. Tetracarbonyl[trifurfurylphosphan]-wolfram (13f) 74

5.4.6. Tetracarbonyl[furfuryldiphenylphosphan]-wolfram (14) 74

Seite

5.4.7. Tetracarbonyl[2-(5-methyl-2-furyl)ethyldiphenylphosphan]wolfram (15) 75

5.5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tetracarbonyldiphosphanwolfram-Komplexe (16, 17) 75

5.5.1. cis-Tetracarbonyl[trifurfurylphosphan][triphenylphosphan]wolfram (16) 75

5.5.2. cis-Tetracarbonyl[trimethoxyphosphan]-[2-(5-methyl-2furyl)ethyldiphenylphosphan]-wolfram (17) 76

6. Kristallstruktur von trans-$(OC)_4Cr[CH_3P(C_4H_3O)_2]_2$ (8c) 77

7. Homologisierungsversuche 79

7.1. Allgemeine Vorschrift für die Druckversuche 79

7.2. Gaschromatographische Untersuchungen 79

LITERATURVERZEICHNIS 82

ZUSAMMENFASSUNG 89

E I N L E I T U N G

Bedingt durch die erhebliche Verteuerung des Erdöls und der im politischen Bereich liegenden Unwägbarkeiten in der Erdölversorgung erlangt die noch reichlich vorhandene Kohle als alternative Energie- und Rohstoffquelle wieder zunehmend an Bedeutung. Der Zugang zu wichtigen Chemierohstoffen ist über das durch Kohlevergasung[1,2] leicht zugängliche Synthesegas möglich. Die Bildung sauerstoffhaltiger Zwischenprodukte aus diesem oder durch Methanolhydrocarbonylierung findet deshalb wachsendes technisches Interesse[3-5]. Durch Verwendung hochselektiver Katalysatoren besteht die prinzipielle Möglichkeit, gezielt Verbindungen wie Methylformiat[6], Essigsäure (Monsanto-Verfahren)[7], Methylacetat, Acetanhydrid, Acetaldehyd[8], Ethylenglykol[9] und Alkohole[10-14] herzustellen.

Ein wichtiges Teilgebiet dieser Synthesegaschemie ist die Homologisierung. Darunter versteht man - der Begriff wurde schon 1949 von I. Wender eingeführt[15-17] - die homogenkatalysierte Umsetzung von Methanol mit Synthesegas zu Acetaldehyd und weiter zu Ethanol. Die anschließende Dehydratisierung des Alkohols liefert den wichtigen Chemiebaustein Ethylen. Das hierbei am häufigsten verwendete und bei weitem aktivste Katalysatormetall ist Cobalt[18-22]. Jedoch wurden auch andere Übergangsmetalle wie Rhodium[23], Palladium, Iridium, Mangan, Chrom, Osmium, Eisen[24], Ruthenium[25] und Nickel[26] untersucht. Verfahren, die sich nur auf einen Grundkatalysator wie Oktacarbonyldicobalt(Co-Co) oder Cobaltacetat stützen, erfordern drastische Reaktionsbedingungen, d.h. extrem hohe

Drucke[27-31] und lange Reaktionszeiten[17,32], worunter auch die Selektivitäten leiden. Deshalb wurden neben "Aktivatoren" wie Iod oder Iodide[33], die eine Reaktionsführung unter milderen Bedingungen erlauben, auch selektivitätssteigernde "Promotoren" - meist Donorliganden der 5. Hauptgruppe[34,35] - eingeführt. Zusätzliche Cokatalysatoren wie Ruthenium steigern aufgrund ihrer Hydrieraktivität ebenfalls die Selektivität in Richtung Ethanol[36]. Für eine technische Anwendung reichen die bisher erzielten Umsätze und Selektivitäten jedoch noch nicht aus.

Trotz der in jüngster Zeit intensivierten Bemühungen um das Studium von Ligandensteuerungsphänomenen bei übergangsmetallkatalysierten Reaktionen[37-40] wurde der Ligandeneinfluß auf die Homologisierung noch wenig beachtet[41,42]. So soll der Einsatz von geeigneten Liganden durch Beeinflussung wichtiger Schlüsselreaktionen der homogenen Katalyse wie Einschubreaktion, oxidative Addition oder reduktive Eliminierung[43,44] sich günstig auf Umsatz und Selektivität auswirken. Stark basische Liganden übertragen infolge hoher Elektronendichte negative Ladung auf das Zentralatom, wodurch eine oxidative Addition des Substrats (z.B. Methyliodid)[45] erleichtert wird. Zusätzliche Donorfunktionen, die mit dem Koordinationszentrum nur schwache Wechselwirkungen eingehen, sollen während der Katalysecyclen ständig reversibel freie Koordinationsstellen zur Verfügung stellen. Schließlich wird auch die sterische Beschaffenheit solcher Liganden eine nicht unbedeutende Rolle spielen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb erstmals mit

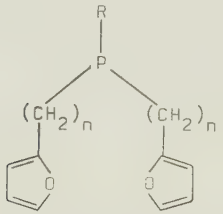
der Synthese mehrfunktioneller Furyl- und Furfurylphosphane.

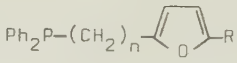
Ein weiterer Abschnitt der Abhandlung widmet sich Untersuchungen über die komplexchemischen Eigenschaften der hier vorgestellten P,O-Liganden. Unter Verwendung des Sauerstoffatoms oder π-Systems in den Furanringen verfügen sie prinzipiell über die Möglichkeit, zwei-, drei- bzw. vierzähnig zu fungieren. Eine Koordination dieser schwachen Donorfunktionen an neutrale Komplexfragmente mit Metallen der VI. Nebengruppe ist bis jetzt nicht bekannt.

Durch Hochdruckversuche wird schließlich ihr Einfluß bezüglich Umsatz und Selektivität auf die homogenkatalysierte Ethanolsynthese aus Methanol und Synthesegas überprüft.

ALLGEMEINER TEIL

Die ins Auge gefaßten, potentiell zwei- bis vierzähnigen Triorganylphosphane sollen über folgende Konstitution verfügen





R	Ph	Mes	Me
	a	b	c

R	Et	t-Bu	$CH_2C_4H_3O$
	d	e	f

n = 0, R = H: 5

n = 1, R = H: 6

n = 2, R = Me: 7

n = 0: 1a, c-e

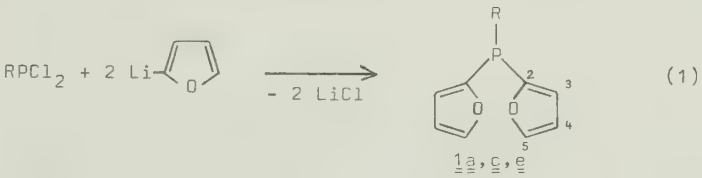
n = 1: 4a-f

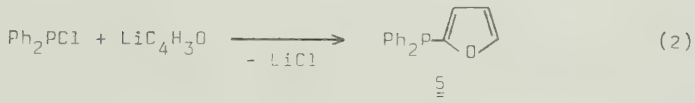
Unterschiedliche Alkyl- und Arylreste am Phosphor zeigen den Einfluß der Basizität der Liganden auf die oxidative Addition von Methyliodid im Katalysecyclus. Voraussetzung für diesen wichtigen Schritt ist die Schaffung freier Koordinationsstellen am Katalysatormetall. Die neben dem "Ankeratom" Phosphor zusätzlich vorhandenen Donorfunktionen (Sauerstoffatom und/oder π-System der Furanringe) gestatten aufgrund ihrer schwachen Wechselwirkung mit dem Metall reversibel eine leichte Bindungsöffnung. Dieses Verhalten und ein günstigeres

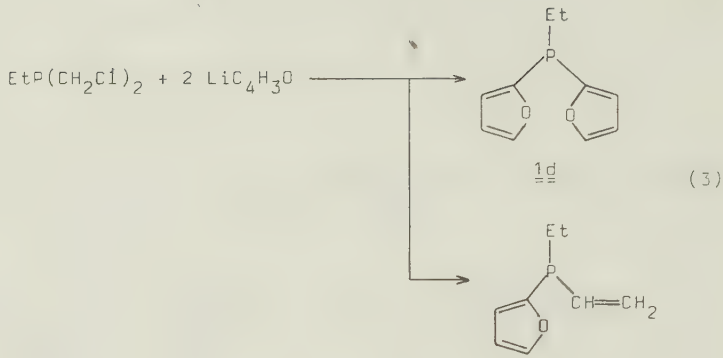
Cobalt-Ligand-Verhältnis kann durch die beschriebenen mehrzähnigen Liganden erreicht werden.

1. Darstellung und Charakterisierung der Furylphosphane 1a,c-e, 5

Die teilweise bekannten, farblosen Phosphane 1a,c,e und 5 gewinnt man nach einem modifizierten Verfahren[46,47] aus den entsprechenden Dichlorphosphanen $RPCl_2$ bzw. Chlordiphenylphosphan Ph_2PCl und Furyllithium bei 0 °C (1a,e, 5) bzw. -20 °C (1c) [Gln.(1) und (2)]. Die Ethylverbindung 1d wurde anläßlich eines Versuches zur Gewinnung von Furfurylphosphanen nach Gl.(3) als bei etwa -10 °C schmelzende, kristalline Verbindung isoliert[48]. Die anderen Furylphosphane 1a,c,e und 5 wurden durch Hochvakuumdestillation gereinigt. Die gegenüber Feuchtigkeit unempfindlichen Liganden sind in polaren organischen Solventien leicht löslich.







1d (3)

1.1. Diskussion der Massen- und NMR-Spektren

Aufbau und Zusammensetzung von 1a,c-e und 5 ergeben sich aus den Fragmentierungsschemata der elektronenstoßinduzierten Massenspektren. In allen Fällen tritt ein Molekülpeak mit Intensitäten zwischen 37 und 68% bei den Alkylverbindungen auf. Während das Molekülion bei den Phenylverbindungen 1a und 5 die höchste Signalintensität aufweist, führt in 1c-e, ausgehend vom Molekülpeak, eine Abstraktion des Restes R zum stabilsten Fragment. Im weiteren Verlauf des Abbaus beobachtet man eine für aromatische Ether typische CO-Eliminierung.

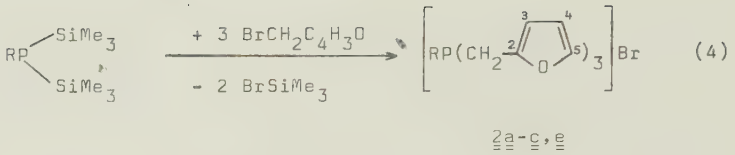
In den ^{1}H-NMR-Spektren von 1a,c-e und 5 (vgl. Tab. I) findet man bei δ = 6.30 bis 7.71 ppm (in $CDCl_3$) die charakteristischen Signalgruppen für die Furylprotonen[49]. Durch Wechselwirkung mit dem Phosphor erhält man in den Spektren der die Methyl- oder t-Butylgruppe enthaltenden Verbindungen 1c,e Dubletts mit Kopplungskonstanten in der erwarteten Größenordnung[50-53].

Mit Ausnahme des C-Atoms in 5-Stellung des Furanringes in der Verbindung 1c sind alle $^{13}C\{^1H\}$-Signale in den Spektren von 1a,c-e und 5 durch ^{31}P-Wechselwirkung in Dubletts aufgelöst (vgl. Tab. II). Ihre Zuordnung zu den einzelnen C-Kernen erfolgte durch Vergleich mit den NMR-Daten bekannter Furanderivate unter gleichzeitiger Berücksichtigung der PC-Kopplungen[54-56].

In den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren sind die Phosphane 1a,c-e und 5 durch je ein Singulett charakterisiert (vgl. Tab. I).

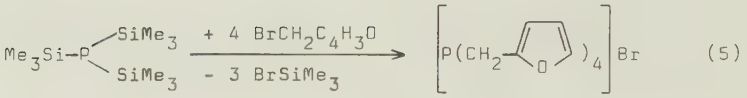
2. Darstellung und Charakterisierung der Furfurylphosphane 4a-f, 6, 7

Die im folgenden beschriebenen Liganden enthalten zwischen dem Phosphor und dem Furanring eine Methylen- bzw. Ethylenbrücke und stellen somit den ungesättigten Verbindungstyp der schon bekannten Tetrahydrofurfurylphosphane[57] dar. Der Zugang zu 4a-f und 6 über eine Grignardreaktion aus Furfurylhalogeniden, Magnesium und den entsprechenden Chlorphosphanen führt nicht zum Erfolg, da bei der Einwirkung von Magnesium oder aktiviertem Magnesium[58] auf Furfurylbromid oder -chlorid selbst unterhalb 0 °C sofort Zersetzung eintritt. Auch Umsetzungen von Alkyl-bis(chlormethyl)phosphan mit Furyllithium nach Gl.(3) liefern nicht die gewünschten Produkte. Man isoliert stattdessen das entsprechende Difuryl- und Furylvinylphosphan. Beide Verbindungen konnten vollständig spektroskopisch identifiziert werden[48]. Die Reaktionen von mono- bzw.



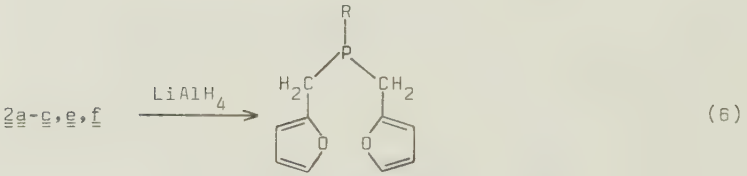
(4)

2a-c,e



(5)

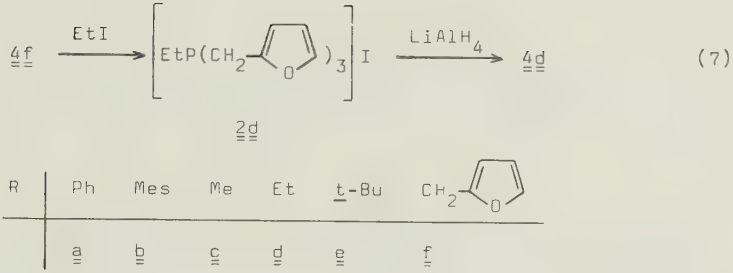
2f

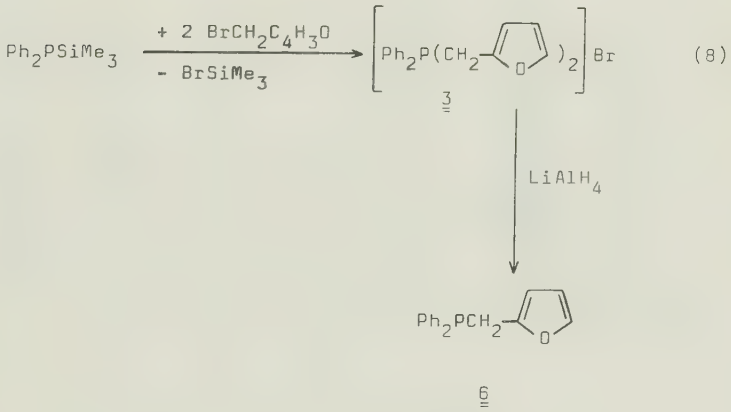


(6)

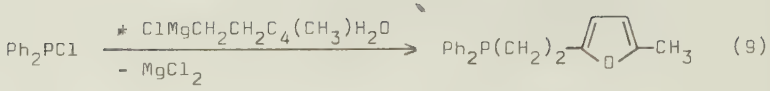
4a-c,e,f

bifunktionellen Lithiumphosphiden mit Furfurylbromid ergeben schwer trennbare Produktgemische, da die Lithiumverbindungen je nach Solvens und Konzentration nicht nur monomer vorliegen[59]. Als sehr günstig erwies sich jedoch der Einsatz von Silylphosphanen. Setzt man Furfurylbromid nach Gln.(4), (5) und (8) mit den Silylphosphanen $RP(SiMe_3)_2$ (R = Ph, Mes, Me, t-Bu, $SiMe_3$) bzw. Ph_2PSiMe_3 in Ether/n-Hexan um, so gelangt man zunächst in meist hohen Ausbeuten und ohne weitere Reinigung zu den Furfurylphosphoniumsalzen 2a-c,e,f und 3. Diese stabilen "Lagerverbindungen" lassen sich in ebenfalls guten





Ausbeuten mit $LiAlH_4$ in THF zu den gewünschten Phosphanen 4a-c,e,f und 6 abbauen [Gln.(6)-(8)]. Über erneute Phosphoniumsalzbildung mit Alkylhalogeniden und anschließender reduktiver Spaltung einer P–C(Furfuryl)-Bindung werden Furfurylgruppen leicht substituiert, wie am Beispiel 4d gezeigt werden konnte [Gl.(7)]. Den zweizähnigen P,O-Liganden 7 erhält man schließlich aus der durch Umsetzung von Magnesium mit 1-Chlor-2-(5-methyl-2-furyl)ethan zugänglichen Grignard-Ver-



$$Ph_2PCl \xrightarrow[-\ MgCl_2]{+\ ClMgCH_2CH_2C_4(CH_3)H_2O} Ph_2P(CH_2)_2\text{-}C_4H_2O\text{-}CH_3 \qquad (9)$$

7

bindung[60] und Chlordiphenylphosphan [Gl.(9)]. Mit Ausnahme von 2d, das selbst nach längerem Trocknen im Hochvakuum seine wachsartige Konsistenz behält, fallen die fast farblosen, gegenüber Sauerstoff und Wasser wenig empfindlichen Phosphoniumsalze 2a-c,e,f und 3 kristallin an. In chlorierten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen sind sie leicht löslich. Die Phosphane 4a-f, 6 und 7 sind dagegen oxidationsempfindlich, jedoch hydrolysebeständig, lösen sich in polaren organischen Solventien leicht, in unpolaren Medien mäßig (4a-f, 6) bis schlecht (7) und sind im Falle von 4a,f und 7 bei Raumtemperatur kristallin.

2.1. Diskussion der Massen- und NMR-Spektren

Zusammensetzung und Aufbau der P,O-Liganden 4a-f, 6 und 7 ergeben sich eindeutig aus den Fragmentierungsschemata der elektronenstoßinduzierten Massenspektren. Bei den Alkylphosphanen 4c-f stellt jeweils der Furfurylrest, bei den Phenylphosphanen 4a und 6 das um eine Furfurylgruppe ärmere Bruchstück den Basispeak dar.

Zwischen δ = 6.22 und 7.39 ppm beobachtet man in den ^1H-

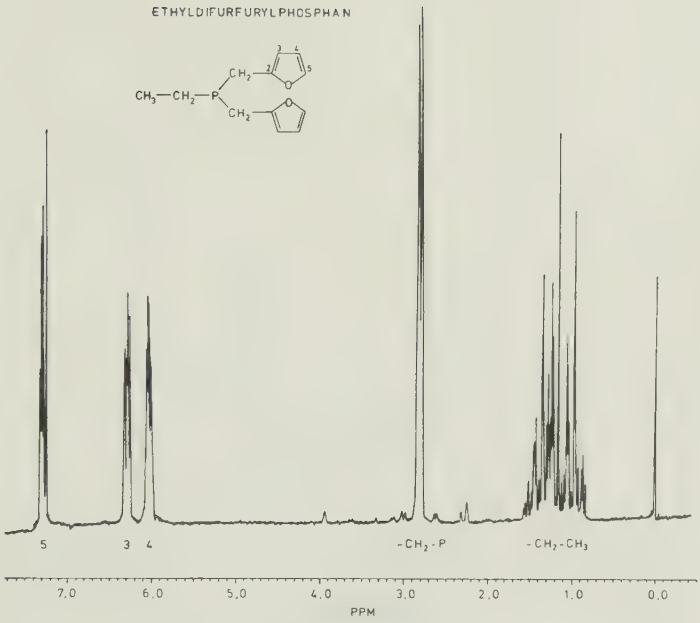
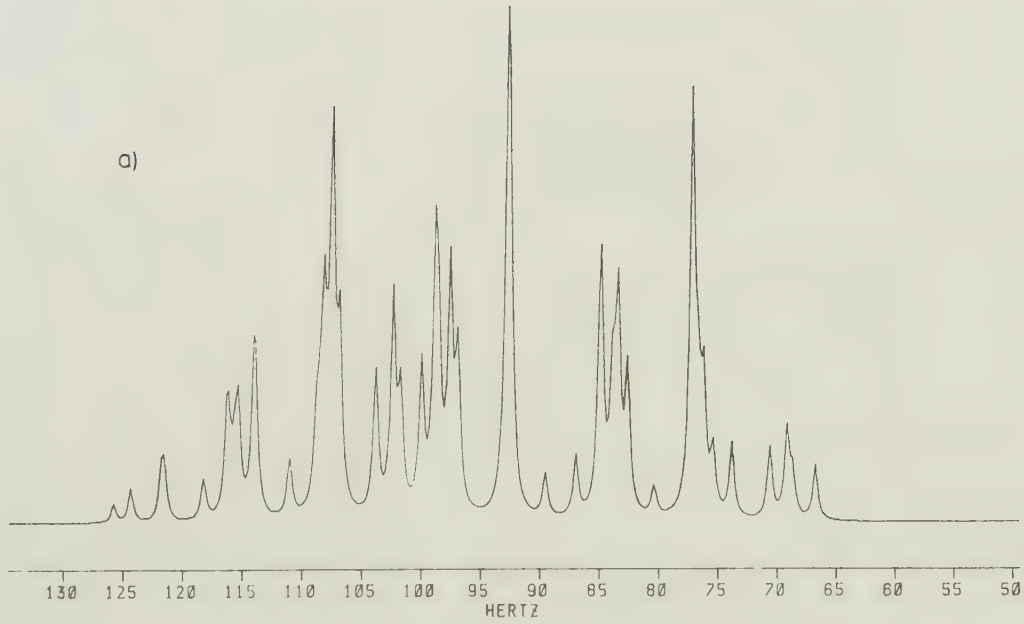


Abb. I. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von $C_2H_5P(CH_2C_4H_3O)_2$ (4d)


a)
130 125 120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50
HERTZ

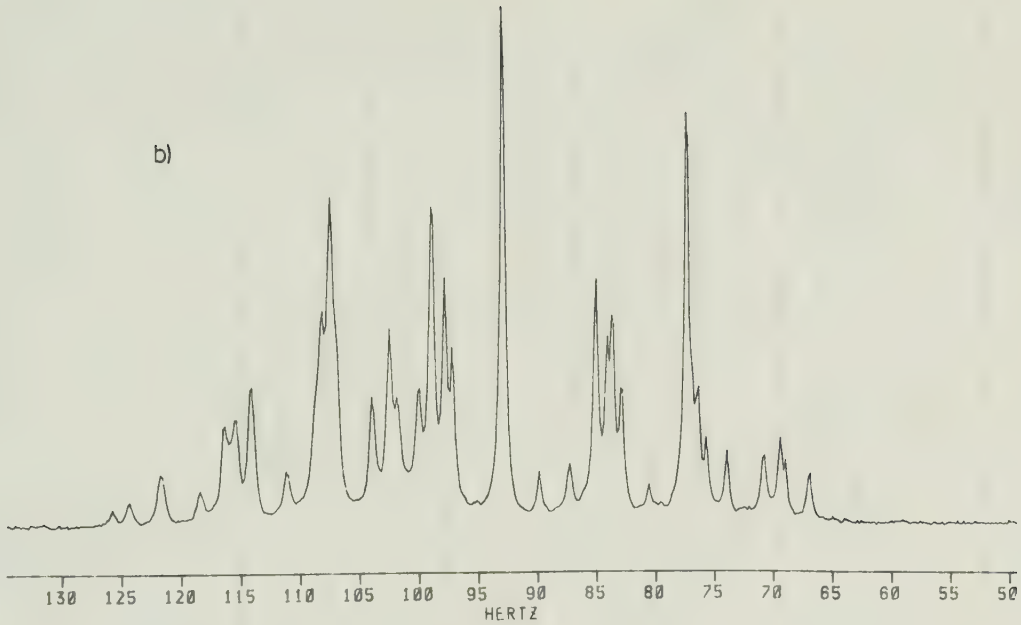


Abb. II. ^{1}H-NMR-Spektrum von 4d im Bereich von δ = 0.6 - 1.7 ppm;
(a) computersimuliert, (b) gemessen ($CDCl_3$)

NMR-Spektren der Salze 2a-f und 3 typische, gegenüber den Phosphanen 4a-f und 6 (δ = 5.78 - 7.34 ppm) zu tieferem Feld verschobene Multipletts für die heteroaromatischen Protonen (vgl. Tab. I, Abb. I und II). Die identischen Protonen in jeder Methylengruppe der Furfurylreste in den Phosphoniumverbindungen 2a-f und 3 führen durch ^{31}P-Kopplung zu Dubletts[61]. In den Difurfurylphosphanen 4a-e sind die entsprechenden Methylenprotonen diastereotop[62], so daß ein ABX-Spinsystem zu erwarten ist, das jedoch nur im Spektrum von 4c eindeutig zum Ausdruck kommt (vgl. Tab. I). Während im Spektrum des Trifurfurylphosphans 4f für die CH_2-Protonen das erwartete Dublett auftritt, ist im Falle von 6 die Kopplung mit ^{31}P so gering, daß nur ein verbreitertes Signal erkennbar ist. Im Spektrum von 7 findet man im Bereich von δ = 2.26 bis 2.86 ppm zwei charakteristische Multipletts, die der Ethylengruppe zuzuordnen sind.

Die Salze 2a-f und 3 und P,O-Liganden 4a-f, 6 und 7 zeigen in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren jeweils ein Singulett im charakteristischen Bereich (vgl. Tab. I)[63,64]. Gegenüber den Signalen entsprechender Benzylphosphane[64] sind diejenigen von 4a,f und 6 hochfeldverschoben. Weitgehende Übereinstimmung ergibt sich dagegen mit den Spektren vergleichbarer Ethylphosphane[64]. Die Lage des ^{31}P-Signals in den Spektren von 6 und 7 unterscheidet sich nur um 0.5 ppm. Die im Vergleich zu 6 in 7 vorhandene, zusätzliche Methylengruppe beeinflußt die chemische Verschiebung also nur unwesentlich.

Mit Ausnahme der C-Atome in 4- bzw. 4,5-Stellung der Furanringe in den Phosphanen 4a,d,e bzw. 7 sind alle $^{13}C\{^1H\}$-NMR-

Signale in den Spektren von 2a-f, 3, 4a-f, 6 und 7 durch ^{31}P-Wechselwirkung in Dubletts aufgelöst (vgl. Tab. II). Ihre Zuordnung zu den einzelnen C-Kernen erfolgte durch Vergleich mit den NMR-Daten bekannter Furanderivate unter gleichzeitiger Berücksichtigung der PC-Kopplungen[56]. Der Substituent R am Phosphor übt sowohl in den Phosphoniumsalzen 2a-f und 3 als auch in den Phosphanen 4a-f und 6 nur auf die Methylen-C-Atome der Furfurylgruppe einen merklichen Einfluß in Abhängigkeit seines induktiven und/oder mesomeren Effektes aus. Während die chemischen Verschiebungen der Furan-C-Atome in den Phosphanen 4a-f, 6 und 7 im Vergleich zu anderen α-alkylsubstituierten Furanen kaum eine Veränderung erfahren, sind diejenigen der C-Atome in 2-Stellung der Furanreste in den Phosphoniumsalzen 2a-f und 3 um etwa 10 ppm hochfeldverschoben.

Die NMR-Daten der Liganden 4a-f, 6 und 7 deuten also, insbesondere bei den alkylsubstituierten Spezies 4c-f, auf hohe Basizität des Phosphors hin. Der elektronische Einfluß der Furfurylgruppe ist etwa mit demjenigen eines Ethylrestes vergleichbar. Aufgrund der beiden weiteren potentiellen Donorfunktionen, die vom Sauerstoffatom und der π-Bindung in den Furanringen ausgehen, erfüllen diese Liganden eine wichtige Voraussetzung für ihre Eignung im Homologisierungsprozeß.

Tab. I. ^{1}H- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 1a,c-e, 2a-f, 3, 4a-f, 5, 6 und 7 (in $CDCl_3$, int. Standard TMS bzw. in $CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O; Numerierung der Atome vgl. Gl.(4))

	^{1}H-NMR			$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR
	Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten	Chemische Verschiebungen
	δ [ppm]		J [Hz]	δ [ppm]
1a	6.42-6.49 (m)	H^4		-46.5[65]
	6.80-6.87 (m)	H^3		
	7.24-7.59 (m)	PC_6H_5		
	7.69-7.71 (m)	H^5		
1c	1.66 (d)	PCH_3	$^{2}J_{PH}$ = 3.74	-69.2
	6.38 (ddd)	H^4	$^{3}J_{H^3H^4}$ = 3.23	
			$^{3}J_{H^4H^5}$ = 1.61	
			$^{4}J_{PH^4}$ = 1.61	
	6.70 (ddd)	H^3	$^{4}J_{H^3H^5}$ = 0.81	
			$^{3}J_{PH^3}$ = 1.61	
	7.61 (dd)	H^5		

Fortsetzung von Tab. I.

	^{1}H-NMR			^{31}P{^{1}H}-NMR
	Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten	Chemische Verschiebungen
	δ [ppm]		$\underline{J}$ [Hz]	δ [ppm]
1d	1.01 (dt)	$PCH_2\underline{CH}_3$	$^3\underline{J}_{HH}$ = 7.56	-36.8
			$^3\underline{J}_{PH}$ = 18.29	
	2.13 (dq)	$PC\underline{H}_2CH_3$	$^2\underline{J}_{PH}$ = 0.88	
	6.34 (ddd)	H^4	$^3\underline{J}_{H^3H^4}$ = 3.23	
			$^3\underline{J}_{H^4H^5}$ = 1.76	
			$^4\underline{J}_{PH^4}$ = 1.51	
	6.71 (ddd)	H^3	$^4\underline{J}_{H^3H^5}$ = 0.73	
			$^3\underline{J}_{PH^3}$ = 1.91	
	7.58 (dd)	H^5		
1e	1.12 (d)	$PC(CH_3)_3$ [47]	$^3\underline{J}_{PH}$ = 13.90	-28.9
	6.38-6.48 (m)	H^4		
	6.79-6.86 (m)	H^3		
	7.67-7.70 (m)	H^5		

Fortsetzung von Tab. I.

	^{1}H-NMR			^{31}P{^{1}H}-NMR
	Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten	Chemische Verschiebungen
	δ [ppm]		J [Hz]	δ [ppm]
5	6.30-6.38 (m)	H^4		-26.7[65]
	6.57-6.64 (m)	H^3		
	7.17-7.41 (m)	$P(C_6H_5)_2$		
	7.57-7.60 (m)	H^5		
2a	4.66 (d)	$P(CH_2C_4H_3O)_3$	$^2J_{PH}$ = 13.97	21.4
	6.26-6.33 (m)	H^4		
	6.43-6.53 (m)	H^3		
	7.28-7.35 (m)	H^5		
	7.41-8.00 (m)	PC_6H_5		

Fortsetzung von Tab. I.

	^{1}H-NMR			^{31}P{^{1}H}-NMR
	Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten	Chemische Verschiebungen
	δ [ppm]		$\underline{J}$ [Hz]	δ [ppm]
2h	2.31 (s)	4-CH_3		24.6
	2.61 (d)	2,6-CH_3	$^4\underline{J}_{PH}$ = 1.28	
	4.62 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_3$	$^2\underline{J}_{PH}$ = 12.58	
	6.28-6.40 (m)	H^3 + H^4		
	6.94-6.99 (m)	$PC_6\underline{H}_2(CH_3)_3$		
	7.28-7.34 (m)	H^5		
2c	1.94 (d)	PCH_3	$^2\underline{J}_{PH}$ = 13.78	28.1
	4.27 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_3$	$^2\underline{J}_{PH}$ = 14.41	
	6.22-6.29 (m)	H^4		
	6.35-6.44 (m)	H^3		
	7.25-7.31 (m)	H^5		

Fortsetzung von Tab. I.

	^{1}H-NMR			^{31}P{^{1}H}-NMR
	Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten	Chemische Verschiebungen
	δ [ppm]		J [Hz]	δ [ppm]
2d	1.08 (dt)	$PCH_2\underline{CH}_3$	$^3J_{PH}$ = 19.37	30.0
			$^3J_{HH}$ = 7.63	
	2.42 (dq)	$PC\underline{H}_2CH_3$	$^2J_{PH}$ = 13.21	
	4.25 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_3$	$^2J_{PH}$ = 13.79	
	6.32-6.37 (m)	H^4		
	6.50-6.57 (m)	H^3		
	7.33-7.38 (m)	H^5		
2e	1.01 (d)	$PC(CH_3)_3$	$^3J_{PH}$ = 16.73	33.9
	4.37 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_3$	$^2J_{PH}$ = 13.50	
	6.31-6.36 (m)	H^4		
	6.56-6.64 (m)	H^3		
	7.33-7.39 (m)	H^5		

Fortsetzung von Tab. I.

	^{1}H-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]	^{31}P{^{1}H}-NMR Chemische Verschiebungen δ [ppm]
2f	4.21 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_4$	$^2J_{PH}$ = 13.79	26.5
	6.28-6.46 (m)	H^3 + H^4		
	7.28-7.34 (m)	H^5		
3	5.16 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_2$	$^2J_{PH}$ = 13.63	21.3
	6.15-6.22 (m)	H^4		
	6.34-6.43 (m)	H^3		
	7.13-7.19 (m)	H^5		
	7.50-7.97 (m)	$P(C_6H_5)_2$		
4a	3.13 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_2$	$^2J_{PH}$ = 2.69	-22.7
	5.86-5.92 (m)	H^4		
	6.19-6.26 (m)	H^3		
	7.23-7.27 (m)	H^5		
	7.29-7.53 (m)	PC_6H_5		

Fortsetzung von Tab. I.

	^{1}H-NMR			^{31}P{^{1}H}-NMR
	Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten	Chemische Verschiebungen
	δ [ppm]		$\underline{J}$ [Hz]	δ [ppm]
4b	2.25 (s)	4-CH_3		-27.9
	2.46 (d)	2,6-CH_3	$^4\underline{J}_{PH}$ = 1.47	
	3.36 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_2$	$^2\underline{J}_{PH}$ = 2.35	
	5.86-5.93 (m)	H^4		
	6.20-6.25 (m)	H^3		
	6.82-6.85 (m)	$PC_6\underline{H}_2(CH_3)_3$		
	7.23-7.27 (m)	H^5		
4c	0.99 (d)	PCH_3	$^2\underline{J}_{PH}$ = 3.82	-35.2
	2.73[a]	$P(C\underline{H}^A\underline{H}^BC_4H_3O)_2$	$^2\underline{J}_{H^AH^B}$ = 14.97[a]	
			$^2\underline{J}_{PH^A}$ = -1.86[a]	
	2.84[a]	$P(CH^A\underline{H}^BC_4H_3O)_2$	$^2\underline{J}_{PH^B}$ = -4.01[a]	
	5.99-6.06 (m)	H^4		
	6.26-6.31 (m)	H^3		
	7.28-7.31 (m)	H^5		

Fortsetzung von Tab. I.

	^{1}H-NMR			^{31}P{^{1}H}-NMR
	Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten	Chemische Verschiebungen
	δ [ppm]		J [Hz]	δ [ppm]
4d	1.06[a]	$PCH_2\underline{C}H_3$	$^3\underline{J}_{HH}$ = 7.68[a]	-20.9
			$^3\underline{J}_{PH}$ = 15.54[a]	
	1.38[a]	$PC\underline{H}_2CH_3$	$^2\underline{J}_{PH}$ = 0.21[a]	
	2.80 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_2$	$^2\underline{J}_{PH}$ = 2.64	
	5.99-6.05 (m)	H^4		
	6.25-6.31 (m)	H^3		
	7.27-7.31 (m)	H^5		
4e	0.99 (d)	$PC(CH_3)_3$	$^3\underline{J}_{PH}$ = 11.56	- 0.2[b]
	2.81[c]	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_2$		
	5.96-6.03 (m)	H^4		
	6.20-6.26 (m)	H^3		
	7.23-7.26 (m)	H^5		

Fortsetzung von Tab. I.

	^{1}H-NMR			^{31}P{^{1}H}-NMR
	Chemische Verschiebungen		Kopplungskonstanten	Chemische Verschiebungen
	δ [ppm]		J [Hz]	δ [ppm]
4f	2.38 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_3$	$^2J_{PH}$ = 2.96	-24.8
	6.03-6.10 (m)	H^4		
	6.26-6.33 (m)	H^3		
	7.29-7.34 (m)	H^5		
6	3.42[c]	$PC\underline{H}_2C_4H_3O$		-16.1
	5.84-5.90 (m)	H^4		
	6.16-6.22 (m)	H^3		
	7.23-7.44 (m)	H^5 + $P(C_6H_5)_2$		
7	2.22 (s)	$PC_2H_4C_4(C\underline{H}_3)H_2O$		-15.6
	2.30-2.46 (m)	$PC_2\underline{H}_4C_4(CH_3)H_2O$		
	2.55-2.88 (m)			
	5.78-5.88 (m)	H^3 + H^4		
	7.24-7.46 (m)	$P(C_6H_5)_2$		

[a]Berechnet; [b]ext. Standard $P(OMe)_3$: δ = 139.7; [c]verbreitertes Singulett.

Tab. II. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 1a,c-e, 2a-f, 3, 4a-f, 5, 6 und 7 (in $CDCl_3$; Numerierung der Atome vgl. Gl.(4))

	Chemische Verschiebungen δ [ppm](in Klammern PC-Kopplungskonstanten J [Hz])				
	Furan				
	C^2	C^3	C^4	C^5	$P(\underline{C}H_2C_4H_3O)_n$
1a	150.6(11.9)	121.4(23.8)	110.7(5.5)	147.5(1.8)	
1c	152.5(15.2)	118.8(24.0)	110.4(5.7)	146.6(0.0)	
1d	151.7(17.2)	120.0(24.0)	110.4(6.9)	146.7(2.3)	
1e	151.0(16.0)	121.9(22.5)	110.4(6.4)	146.9(1.4)	
5	152.2(18.1)	121.7(22.8)	110.5(6.0)	147.3(1.8)	
2a	141.2(11.6)	112.4(7.9)	111.4(3.1)	143.6(3.7)	22.4(48.2)
2b	141.7(10.9)	112.1(8.3)	111.1(3.0)	144.9(3.2)	25.3(44.1)
2c	141.6(11.6)	111.9(8.5)	111.4(3.1)	143.7(3.7)	22.3(47.6)
2d	140.6(11.5)	111.5(7.5)	110.9(2.0)	143.2(2.7)	20.5(46.1)
2e	141.2(10.2)	112.1(8.1)	111.5(2.7)	143.0(3.4)	19.4(43.4)
2f	141.2(11.5)	112.2(8.1)	111.5(2.7)	143.8(3.4)	21.3(45.4)

Fortsetzung von Tab. II.

	Chemische Verschiebungen δ [ppm] (in Klammern PC-Kopplungskonstanten J [Hz])				
	Furan				
	C^2	C^3	C^4	C^5	$P(\underline{C}H_2C_4H_3O)_n$
3	141.2(11.3)	112.4(8.2)	111.1(2.8)	143.1(4.0)	24.2(49.5)
4a	151.4(6.8)	106.5(5.4)	110.4(0.0)	141.2(1.3)	26.9(18.3)
4b	152.5(11.5)	105.8(6.4)	110.3(1.2)	141.1(2.1)	25.5(19.3)
4c	151.8(3.4)	106.1(4.7)	110.3(1.4)	141.2(2.0)	27.4(17.6)
4d	151.7(3.4)	105.9(4.7)	110.2(0.0)	141.0(2.0)	24.9(19.7)
4e	152.1(8.9)	105.8(5.6)	110.2(0.0)	140.5(1.8)	22.9(23.0)
4f	151.4(5.1)	106.6(5.1)	110.5(1.1)	141.4(1.7)	25.2(20.5)
6	151.4(10.3)	106.7(6.2)	110.4(1.0)	141.1(2.2)	28.1(15.7)
7	153.8(14.7)	105.7(4.8)	105.8(0.0)	150.4(0.0)	24.7(19.3)[a]
					26.7(12.5)[b]

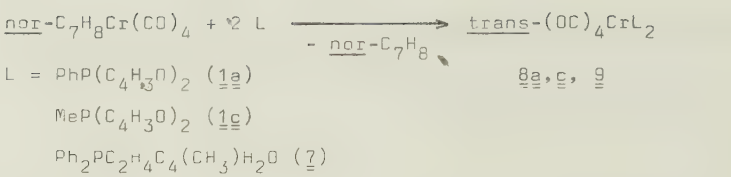
[a] $PC_2\underline{C}H_2C_4(CH_3)H_2O$; [b] $P\underline{C}H_2CH_2C_4(CH_3)H_2O$.

3. Untersuchungen des komplexchemischen Verhaltens P,O-haltiger Furyl- und Furfurylphosphane an Carbonylchrom- und Carbonylwolfram-Komplexen

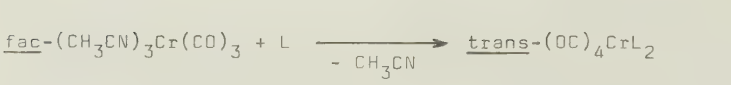
Weitere Versuche dienten der komplexchemischen Überprüfung der Liganden 1a,c,e, 4a-c,e,f, 6 und 7. Unter Verwendung des Sauerstoffatoms oder des π-Systems in den Furanringen können die Phosphane 1a,c,e, 4a-c,e,f, 6 und 7 grundsätzlich zwei-, drei- bzw. vierzähnig fungieren.

3.1. Versuche zur Substitution von π-Systemen oder schwachen σ-Donatoren in Carbonylchrom-Komplexen durch Furyl- und Furfurylphosphane

Wie am Beispiel der Umsetzungen von nor-$C_7H_8Cr(CO)_4$ mit 1a, 1c bzw. 7 [Gl.(10)] und von fac-$(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ mit 1e [Gl.(11)] gezeigt wird, lassen sich π-Liganden wie Norbornadien, Cycloheptatrien oder schwache σ-Donatoren wie Acetonitril leicht aus Carbonylkomplexen von Metallen der VI. Nebengruppe durch Furyl- bzw. Furfurylphosphane substituieren, jedoch können die P,O-Liganden ihre potentielle Mehrzähnigkeit hier nicht entfalten. In den genannten Fällen entstehen die hellgelben, gegenüber Sauerstoff und Wärme relativ stabilen trans-Bis(phosphan)-Komplexe 8a,c,e und 9, die sich in polaren organischen Solventien leicht lösen. Im IR-Spektrum ($CDCl_3$/n-Hexan) sind sie durch eine für pseudo-D_{4h}-Symmetrie zu erwartende CO-Absorption gekennzeichnet. Die Lage dieser Bande befindet sich



(10)



(11)

im für trans-ständige Diphosphan-Komplexe typischen Bereich[66]. Offensichtlich sind die Bindungen zwischen Metall und den Donorfunktionen wie Sauerstoff oder π-Bindung der Furanringe zu labil, um die gemäß Gl.(10) und (11) erforderlichen Reaktionsbedingungen zu überstehen. Erschwerend wirken sich bei den Furylliganden vermutlich auch die ungünstigen stereochemischen Verhältnisse der dabei zu erwartenden viergliedrigen Chelatringe aus.

3.2. Kristallstruktur von trans-$(OC)_4Cr[CH_3P(C_4H_3O)_2]_2$ (8c)

Auch die Röntgenstrukturanalyse von 8c bestätigt die meridionale Anordnung der Liganden am oktaedrisch konfigurierten Chromatom. Die Organylreste der P-Atome befinden sich bezüglich der P–Cr–P'-Achse in entgegengesetzter Position (vgl. Abb. III). Der Cr–P-Abstand liegt mit 231 pm im unteren Bereich bekannter Cr–P-Bindungslängen[67] (vgl. Tab. III). Alle Winkel am Phosphor, an denen das Metall beteiligt ist, sind

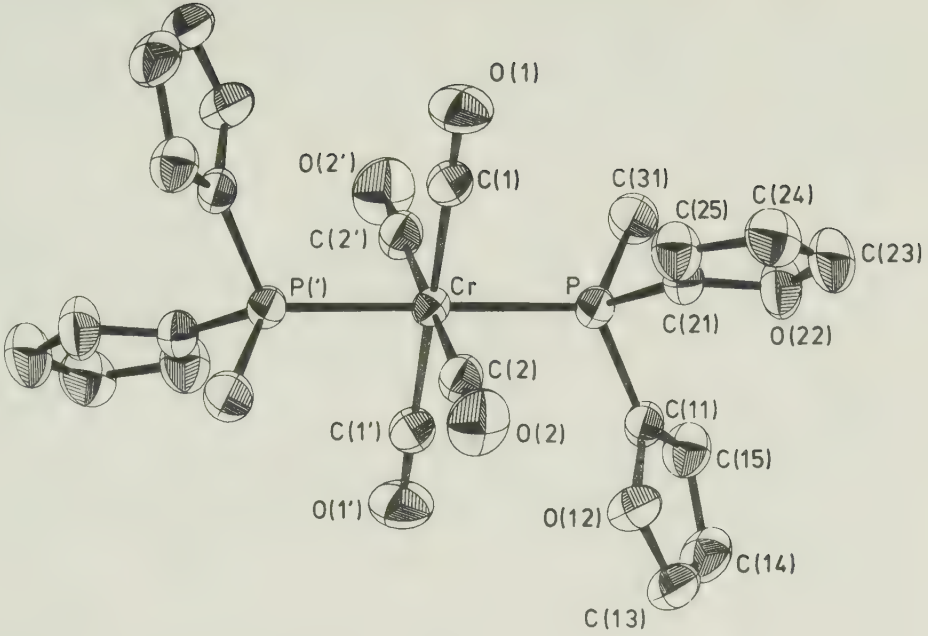


Abb. III. ORTEP-Bild von 8c. Die thermischen Schwingungsellipsiode entsprechen 80% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

gegenüber dem Tetraederwinkel stark aufgeweitet. Die beiden Furanringe stehen mit 88° fast senkrecht aufeinander.

Tab. III. Abstände [pm] und Winkel [°] von 8c. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. III. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

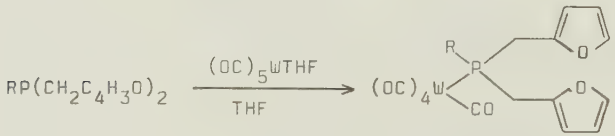
Atome	Abstand	Atome	Abstand
Cr-P	230.9(1)	O(12)-C(13)	137.3(4)
Cr-C(1)	188.5(3)	C(13)-C(14)	131.7(5)
Cr-C(2)	188.2(3)	C(14)-C(15)	142.0(4)
C(1)-O(1)	114.2(3)	C(15)-C(11)	134.1(4)
C(2)-O(2)	114.6(3)	C(21)-O(22)	137.3(3)
P-C(11)	180.8(2)	O(22)-C(23)	137.2(4)
P-C(21)	180.9(3)	C(23)-C(24)	131.1(5)
P-C(31)	182.5(3)	C(24)-C(25)	141.9(4)
C(11)-O(12)	137.5(3)	C(25)-C(21)	134.4(4)
Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
P-Cr-P'	180	P-C(11)-O(12)	116.2(2)
P-Cr-C(1)	89.4(1)	P-C(11)-C(15)	134.3(2)
P-Cr-C(1')	90.6(1)	P-C(21)-O(22)	116.8(2)
P-Cr-C(2)	90.5(1)	P-C(21)-C(25)	134.0(2)
P-Cr-C(2')	89.5(1)	C(11)-O(12)-C(13)	105.9(3)
C(1)-Cr-C(2)	90.6(1)	C(11)-C(15)-C(14)	107.2(3)

Fortsetzung von Tab. III.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(1)-Cr-C(2')	89.4(1)	C(12)-C(13)-C(14)	110.9(3)
Cr-C(1)-O(1)	179.0(3)	C(13)-C(14)-C(15)	106.7(3)
Cr-C(2)-O(2)	179.3(3)	C(15)-C(11)-O(12)	109.4(2)
Cr-P-C(11)	116.9(1)	C(21)-O(22)-C(23)	105.4(3)
Cr-P-C(21)	117.3(1)	C(21)-C(25)-C(24)	107.6(3)
Cr-P-C(31)	117.5(1)	O(22)-C(23)-C(24)	112.0(3)
C(11)-P-C(21)	100.9(1)	C(23)-C(24)-C(25)	105.9(3)
C(11)-P-C(31)	100.1(1)	C(25)-C(21)-O(22)	109.1(3)
C(21)-P-C(31)	101.2(1)		

3.3. Versuche zur Substitution von THF in Pentacarbonylwolfram-Komplexen durch Furfurylphosphane

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde versucht, eine mehrzähnige Funktion der Furfurylliganden 4a-c,e,f, 6 und 7 durch schrittweise photochemische CO-Substitution zu erzwingen. Die hierzu erforderlichen, in organischen Solventien leicht löslichen Vorstufen 10a-c,e,f, 11 und 12 erhält man nach bekannter Vorschrift[68] in guten Ausbeuten aus $RP(CH_2C_4H_3O)_2$ (4a-c, e,f), $Ph_2PCH_2C_4H_3O$ (6) bzw. $Ph_2PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O$ (7) und $(OC)_5WTHF$ [Gln.(12)-(14)].



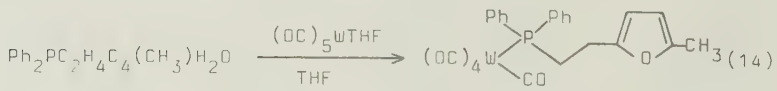
(12)

4a-c,e,f 10a-c,e,f

R	Ph	Mes	Me	t-Bu	$CH_2C_4H_3O$
	a	b	c	e	f

(13)

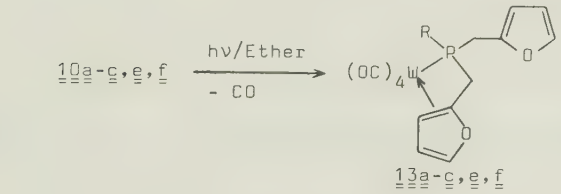
6 11



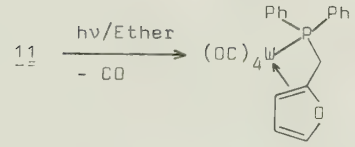
(14)

7 12

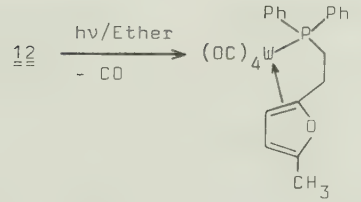
Bestrahlt man die blaßgelben Pentacarbonylwolfram-Verbindungen 10a-c,e,f, 11, 12 in Ether bei -50 °C unter gleichzeitigem Durchleiten von Argon zum Austreiben des freigesetzten Kohlenmonoxids, so erhält man nach einigen Minuten gemäß Gln.(15)-(17) dunkelgelbe Lösungen, die nach $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren die Edukte 10a-c,e,f, 11, 12 nicht mehr enthalten. Nach vorsichtigem Aufarbeiten isoliert man bei -50 °C die Tetracarbonylwolfram-Komplexe 13a-c,e,f, 14 und 15 in Form



13a-c,e,f (15)



14 (16)



15 (17)

extrem thermolabiler ockergelber Verbindungen. Ihre analytische und spektroskopische Charakterisierung stößt deshalb auf Schwierigkeiten. Beim Lösen selbst in weniger polaren Solventien wie Chloroform und Ether tritt bereits unterhalb -50 °C merkliche Zersetzung von 13a-c,e,f, 14, 15 unter teilweiser Rückbildung der Edukte 10a-c,e,f, 11 und 12 ein, so daß keine reproduzierbaren ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren erhalten wurden. Die schwache Furan-Wolfram-Wechselwirkung ergibt sich auch aus der leichten Addition von PPh_3 an 13f bzw. $P(OMe)_3$ an 15 schon bei -50 °C [Gln.(18) und (19)].

$$13f \xrightarrow{PPh_3} \underset{16}{cis\text{-}(OC)_4W[PPh_3]P(CH_2C_4H_3O)_3} \qquad (18)$$

$$15 \xrightarrow{P(OMe)_3} \underset{17}{cis\text{-}(OC)_4W[P(OMe)_3]Ph_2PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O} \qquad (19)$$

3.4. Diskussion der spektroskopischen Daten

Die thermisch und kinetisch stabilen Komplexe 8a,c,e, 9, 10a-c,e,f, 11, 12, 16 und 17 zeigen in den Felddesorptions-Massenspektren durchweg, die Tetracarbonylwolfram-Spezies 13a-c,e,f, 14 und 15 nur für 15 einen Molekülpeak.

Im 5µ-Bereich der IR-Spektren von 10a-c,e,f, 11, 12 (n-Hexan) und 13a,b,e.f, 14 und 15 (Ether, -50 °C) findet

man die für $W(CO)_5$- bzw. $W(CO)_4$-Gruppen typischen CO-Absorptionen[69-72]. Die π-Donorfunktion in 13-15 bewirkt erwartungsgemäß eine Erniedrigung von ν(C≡O).

Die ^1H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren (in $COCl_3$) von 8a,c,e, 9, 10a-c,e,f, 11, 12, 16 und 17 zeigen die erwarteten Signalmuster (vgl. Tab. IV, V und exp. Teil). In den Difurfurylphosphan-Komplexen 10a-c,e sind die Methylenprotonen diastereotop[62], das ABX-Spinmuster kommt jedoch nur im Spektrum von 10b,e eindeutig zum Ausdruck.

Zur Aufnahme der $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von 13a-c,e,f, 14 und 15 wurden unmittelbar deren Reaktionslösungen (Ether, -50 °C) verwendet, um weitgehende Zersetzung zu vermeiden. Die Komplexe 10a-c,e,f, 11 und 12 weisen ein jeweils gegenüber den freien Liganden tieffeldverschobenes Singulett mit ^{183}W-Satelliten (vgl. Tab. VI)[70] auf. Die wegen der Komplexierung des Furanringes und durch das Auftreten eines weiteren Chiralitätszentrums am Phosphor für 13a-c,e möglichen Diastereomeren der Tetracarbonylwolfram-Verbindungen 13a-c,e,f, 14 und 15 werden nur dann teilweise beobachtet, wenn die Substituenten am Phosphor relativ klein sind. So erhält man für 13f zwei, für 13c drei $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Signale unterschiedlicher Intensität. Die beim Übergang von 10a-c,e,f und 11 in 13a-c,e,f und 14 bzw. 12 in 15 auftretende Tieffeldverschiebung um bis zu 13 bzw. 27 ppm spricht nicht für W–O-Kontakt durch Bildung fünf- und sechsgliedriger Chelatringe, sondern für η^2-Koordinierung je eines Furanringes, so daß man von viereinhalb- bzw. fünfeinhalbgliedrigen Ringsystemen sprechen kann[73]. Eine solche Wechselwirkung des Furan-π-systems mit einem Metall wird auch

Tab. IV. ^{1}H-NMR-Spektren ($CDCl_3$, int. Standard TMS) von

8a,c,e, **9**, **10a**-c,e,f, **11**, **12**, **16**, **17**

	Chemische Verschiebungen[a] δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
8a	6.43-6.50 (m)	H^4	
	6.87-6.91 (m)	H^3	
	7.24-7.46 (m)	PC_6H_5	
	7.69-7.72 (m)	H^5	
8c	2.10 (t)	PCH_3	$^2J_{PH} + {}^4J_{P'H} = 7.04$
	6.34-6.44 (m)	H^4	
	6.78-6.82 (m)	H^3	
	7.59-7.61 (m)	H^5	
8e	1.33 (d)	$PC(CH_3)_3$	$^3J_{PH} = 15.31$
	6.42-6.48 (m)	H^4	
	6.80-6.84 (m)	H^3	
	7.66-7.68 (m)	H^5	
9	2.20 (s)	$PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O$	
	2.37-3.01 (m)	$PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O$	
	5.77-5.84 (.)	$H^3 + H^4$	
	7.29-7.65 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
10a	3.66 (d)	$P(CH_2C_4H_3O)_2$	$^2J_{PH} = 6.45$
	5.99-6.08 (m)	H^4	
	6.24-6.31 (m)	H^3	
	7.28-7.34 (m)	H^5	
	7.39-7.63 (m)	PC_6H_5	

Fortsetzung von Tab. IV.

	Chemische Verschiebungen[a] δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
10b	2.29 (s)	$4\text{-}CH_3$	
	2.60 (s)	$2,6\text{-}CH_3$	
	3.72[b]	$P(C\underline{H}^{A}H^{B}C_4H_3O)_2$	$^2J_{H^AH^B} = 15.99$[b]
			$^2J_{PH^A} = 3.16$[b]
	3.93[b]	$P(CH^{A}\underline{H}^{B}C_4H_3O)_2$	$^2J_{PH^B} = 7.70$[b]
	5.85-5.93 (m)	H^4	
	6.23-6.29 (m)	H^3	
	6.85-6.89 (m)	$PC_6\underline{H}_2(CH_3)_3$	
	7.30-7.36 (m)	H^5	
10c	1.65 (d)	PCH_3	$^2J_{PH} = 6.74$
	3.30 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_2$	$^2J_{PH} = 6.51$
	6.18-6.27 (m)	H^4	
	6.33-6.40 (m)	H^3	
	7.36-7.42 (m)	H^5	
10e	1.17 (d)	$PC(CH_3)_3$	$^3J_{PH} = 14.40$
	3.37[b]	$P(C\underline{H}^{A}H^{B}C_4H_3O)_2$	$^2J_{H^AH^B} = 15.07$[b]
			$^2J_{PH^A} = 5.14$[b]
	3.50[b]	$P(CH^{A}\underline{H}^{B}C_4H_3O)_2$	$^2J_{PH^B} = 7.80$[b]
	6.23-6.39 (m)	$H^3 + H^4$	
	7.36-7.43 (m)	H^5	
10f	3.37 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_3$	$^2J_{PH} = 6.63$
	6.24-6.41 (m)	$H^3 + H^4$	
	7.38-7.44 (m)	H^5	

Fortsetzung von Tab. IV.

	Chemische Verschiebungen[a] δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
11	3.92 (d)	$PC\underline{H}_2C_4H_3O$	$^2J_{\underline{P}H}$ = 7.40
	5.50-5.59 (m)	H^4	
	6.11-6.18 (m)	H^3	
	7.17-7.23 (m)	H^5	
	7.39-7.60 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
12	2.21 (s)	$PC_2H_4C_4(C\underline{H}_3)H_2O$	
	2.47-2.90 (m)	$PC_2\underline{H}_4C_4(CH_3)H_2O$	
	5.76-5.86 (m)	$H^3 + H^4$	
	7.35-7.66 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
16	3.00 (d)	$P(C\underline{H}_2C_4H_3O)_3$	$^2J_{\underline{P}H}$ = 5.72
	6.07-6.14 (m)	H^4	
	6.28-6.34 (m)	H^3	
	7.31-7.37 (m)	$P(C_6H_5)_3$	
	7.40-7.46 (m)	H^5	
17	2.21 (s)	$PC_2H_4C_4(C\underline{H}_3)H_2O$	
	2.41-2.78 (m)	$PC_2\underline{H}_4C_4(CH_3)H_2O$	
	3.52 (d)	$P(OCH_3)_3$	$^3J_{\underline{P}H}$ = 11.22
	5.80 (s)	$H^3 + H^4$	
	7.31-7.63 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

[a]Numerierung der Atome vgl. Gl.(4); [b]Berechnet.

Tab. VI. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 4a-c,e,f, 6, 7, 10a-c,e,f, 11, 12, 16, 17 (in $CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) und 13a-c,e,f, 14, 15 (in Ether, -50 °C, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/Aceton-d_6)

Chemische Verschiebungen δ [ppm] (in Klammern ^{183}W-^{31}P-Kopplungskonstanten J [Hz])			
L = Ligand	$(OC)_5WL$	$(OC)_4WL$	cis-$(OC)_4WLL'$
-22.7 (4a)	6.2(242) (10a)	16.2(242) (13a)	
-27.9 (4b)	3.6(235) (10b)	16.5(233) (13b)	
-35.2 (4c)	- 7.7(241) (10c)	5.4 (13c)	
		5.1(244)	
		4.6(241)	
- 0.2 (4e)	33.2(242) (10e)	40.1(237) (13e)	
-24.8 (4f)	6.7(249) (10f)	16.4(247) (13f)	2.3(239) (L) (16)[a]
		15.4(249)	23.1(237) (L' = Ph_3P, $^2J_{PP}$ = 22.0)
-16.1 (6)	13.1(244) (11)	23.1(240) (14)	
-15.6 (7)	9.2(239) (12)	35.8(241) (15)	9.4(231) (L) (17)
			142.1(382) (L' = $P(OMe)_3$, $^2J_{PP}$= 29.7)

[a] trans-$(OC)_4[Ph_3P]WP(CH_2C_4H_3O)$: 11.6 [$^2J_{PP}$ = 62.3; $^1J_{WP}$ = 286; $P(CH_2C_4H_3O)_3$], 27.3 ($^1J_{WP}$ = 282; PPh_3).

Tab. V. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 9, 10a-c,e,f, 11, 12, 13, 17 (in $CDCl_3$, Numerierung der Atome vgl. Gl.(4))

	Chemische Verschiebungen δ [ppm] (in Klammern PC-Kopplungskonstanten J [Hz])				
	Furan				
	C^2	C^3	C^4	C^5	$P(\underline{C}H_2C_4H_3O)_n$
9	153.4(8.1)	105.6(0.0)	105.9(0.0)	150.6(0.0)	32.0(10.1)[a,c] 22.9(0.0)[b]
10a	148.1(5.8)	109.8(5.8)	110.8(2.4)	142.2(2.8)	31.2(21.8)
10b	148.8(6.9)	109.3(5.2)	110.7(1.8)	142.0(2.2)	31.5(22.6)
10c	148.5(7.5)	109.5(6.0)	110.8(2.6)	142.3(3.2)	32.3(22.2)
10e	148.9(6.0)	110.0(5.8)	111.1(2.4)	141.9(2.8)	28.0(16.9)
10f	148.4(6.0)	110.1(6.0)	111.0(2.4)	142.4(3.0)	30.6(20.4)
11	147.2(3.8)	109.5(6.2)	110.6(2.6)	142.0(3.2)	33.9(23.2)
12	152.0(16.5)	106.0(0.0)	106.1(0.0)	151.0(0.0)	31.9(25.0)[a] 23.4(3.4)[b]
16	149.5(5.8)	109.8(5.6)	110.0(2.0)	142.0(3.2)	29.9(15.3)[e]
17	153.3(16.9)	105.6(0.0)	105.9(0.0)	150.6(0.0)	31.9(19.0)[a,d] 23.3(2.6)[b]

[a] $P\underline{C}H_2CH_2C_4(CH_3)H_2O$; [b] $PCH_2\underline{C}H_2C_4(CH_3)H_2O$; [c] $^3J_{P'C} = 8.1$; [d] $^3J_{P'C} = 1.8$; [e] $^3J_{P'C} = 1.3$.

beim Palladium[74] beschrieben. Koordination über Sauerstoff sollte nur an Metallen in höheren Oxidationsstufen, also an "härteren" Komplexfragmenten möglich sein[43,44]. Wird die schwache Wolfram-Furan-π-Wechselwirkung, wie im Falle von 13f und 15, durch Einwirkung von PPh_3 bzw. $P(OMe)_3$ unter Bildung von 16 und 17 gelöst, so wird das $^{31}P\{^1H\}$-Signal wieder zu höherem Feld verschoben. Die P—P-Kopplung von 20-30 Hz ist charakteristisch für cis-Anordnung der Phosphoratome[75,76]. 16 lagert sich in Lösung bei 20 °C langsam in den trans-Komplex um (vgl. Abb. IV).

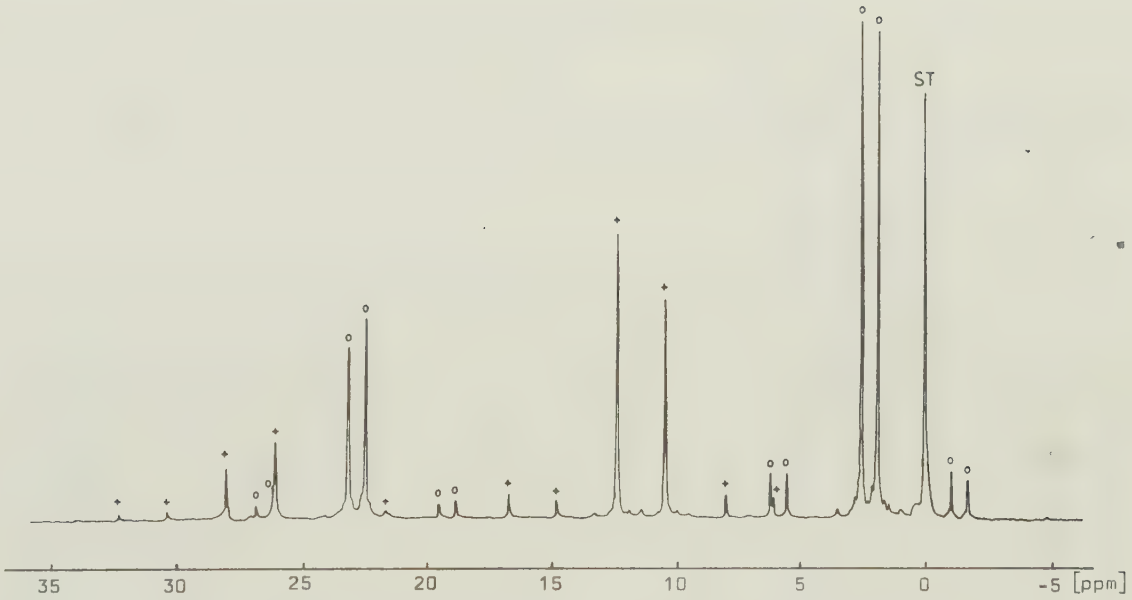


Abb. IV. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum eines Gemisches von <u>cis</u>-$(OC)_4W[PPh_3]P(CH_2C_4H_3O)_3$ (°) und <u>trans</u>-$(OC)_4W[PPh_3]P(CH_2C_4H_3O)_3$ (+)

4. Hochdruckversuche

Im Anschluß an die komplexchemischen Untersuchungen wurde nun auch der Einfluß der Liganden $RP(C_4H_3O)_2$ (1a,c,e), $Ph_2PC_4H_3O$ (5), $RP(CH_2C_4H_3O)_2$ (4a-f), $Ph_2PCH_2C_4H_3O$ (6), $Ph_2PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O$ (7) und der Phosphoniumsalze $[RP(CH_2C_4H_3O)_3]Br$ (2a,e,f), $[EtP(CH_2C_4H_3O)_3]I$ (2d) und $[Ph_2P(CH_2C_4H_3O)_2]Br$ (3) auf die Selektivität und den Umsatz der Methanolhomologisierung geprüft. Die Versuche wurden unter relativ milden Bedingungen bei 200 bar Anfangsdruck, 180 °C und einer Reaktionszeit von jeweils 2 h durchgeführt. Als Katalysatormetall fand Cobalt in Form seines Acetates, als Aktivator I_2 Verwendung. Für die "in-situ"-Hydrierung des gebildeten Acetaldehyds zu Ethanol diente $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$[36].

Aus den Versuchen 1 bis 5 (vgl. Tab. VII und Abb. V) ergeben sich Abhängigkeit des Umsatzes und der Ethanolselektivität vom Synthesegasverhältnis bei jeweils gleicher Katalysatorzusammensetzung. Hoher CO-Anteil (Versuch Nr. 1) führt zwar zu hohem Umsatz, jedoch entstehen hauptsächlich Acetate, Acetale und Acetaldehyd. Der geringe H_2-Partialdruck reicht also für eine "in-situ"-Hydrierung durch $RuCl_3$ nicht aus. Wasserstoffreichere Synthesegasgemische liefern deutlich höhere Ethanolselektivitäten bei geringerem Umsatz. Als günstiger Kompromiß zwischen Umsatz und Ethanolselektivität erwies sich ein H_2/CO-Verhältnis von 1.5:1.

Vergleicht man die Phosphane PPh_3, $Ph_2PCH_2C_4H_3O$ (6), $PhP(CH_2C_4H_3O)_2$ (4a) und $P(CH_2C_4H_3O)_3$ (4f) miteinander (vgl. Tab. VII, Versuch Nr. 3,6,11,12 und Abb. VI), so bewirken die

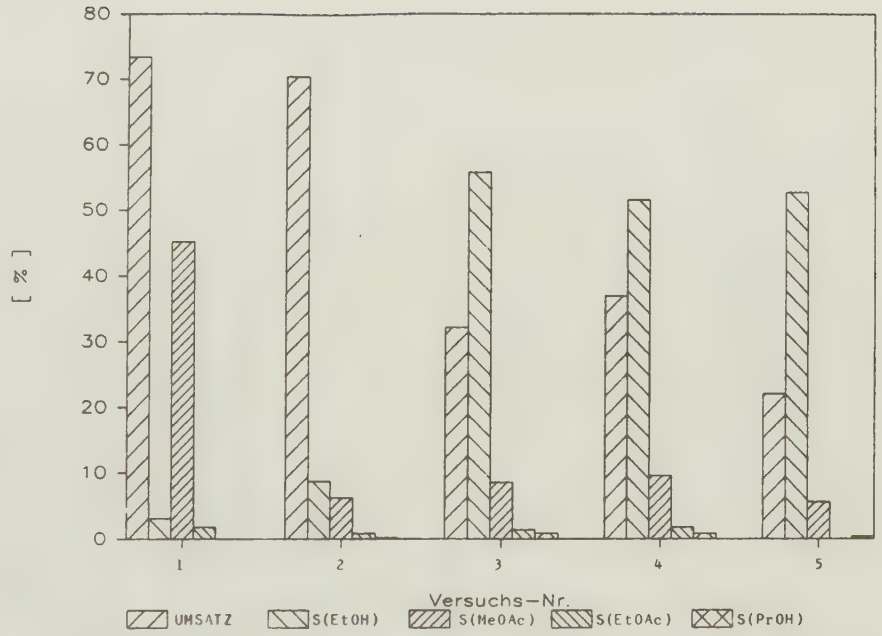


Abb. V. Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit vom Synthesegasverhältnis (H_2/CO = 0.66, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0; vgl. Tab. VII)

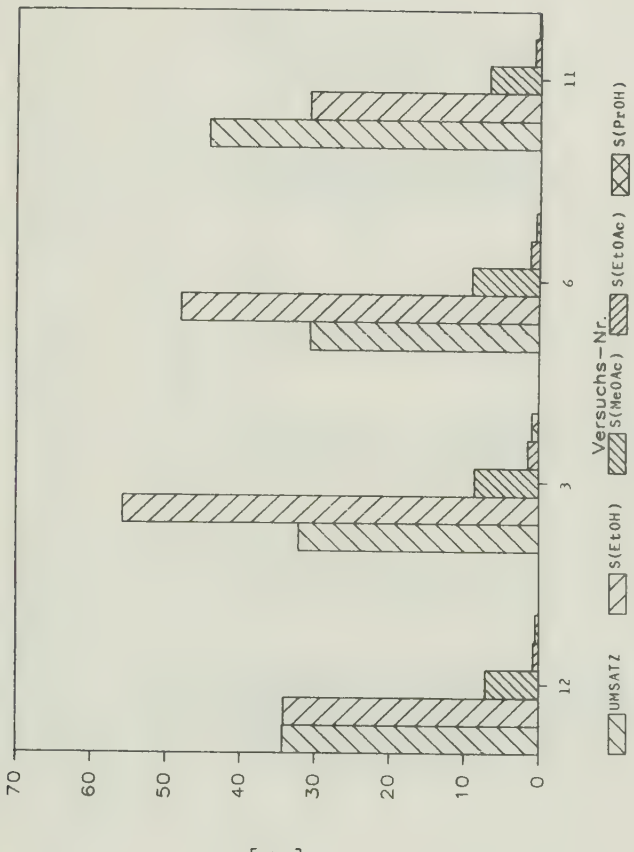


Abb. VI. Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit der Liganden $Ph_{3-n}P(CH_2C_4H_3O)_n$ (n = 0, 1, 2, 3); vgl. Tab. VII

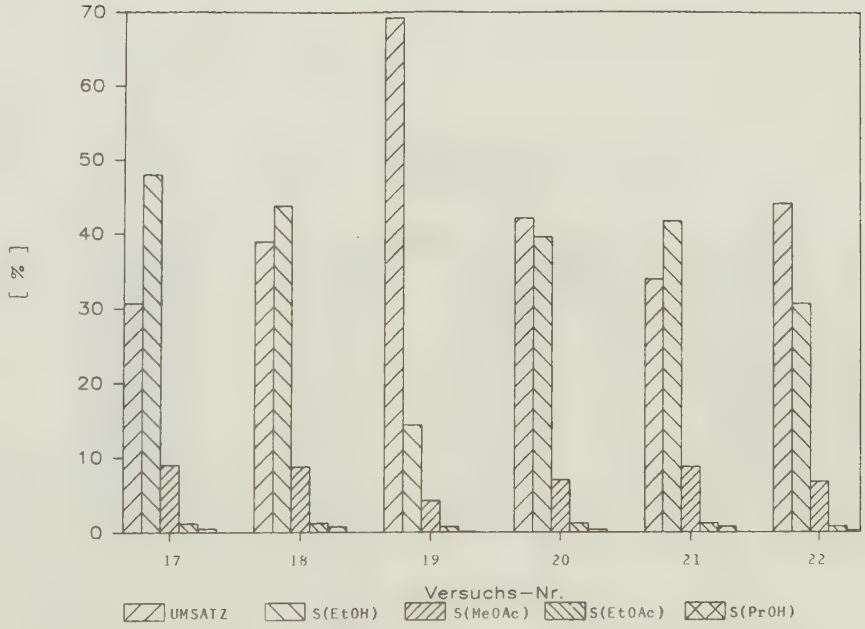


Abb. VII. Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit vom Liganden $RP(CH_2C_4H_3O)_2$ (R = Ph, Mes, Me, Et, t-Bu, $CH_2C_4H_3O$; vgl. Tab. VII)

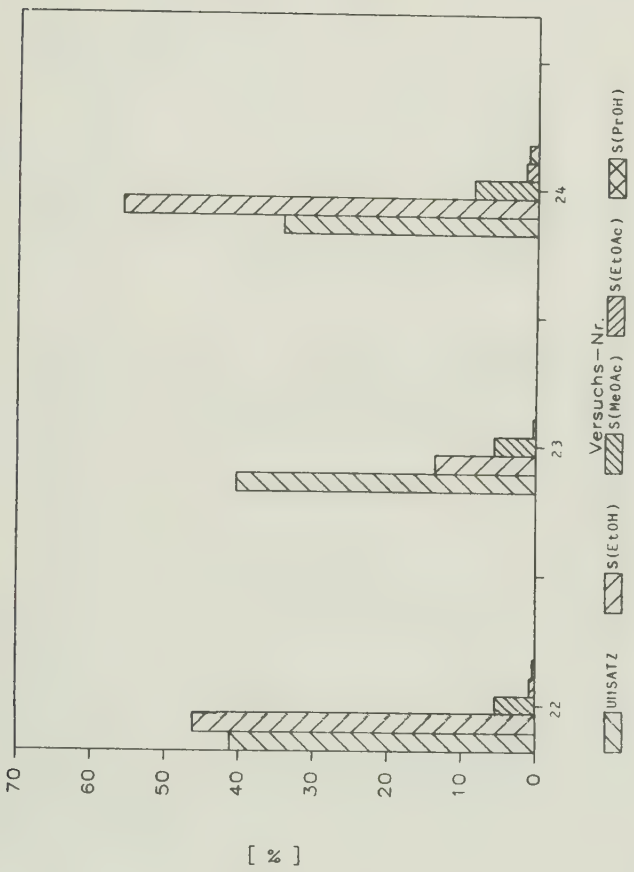


Abb. VIII. Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit vom Liganden $RP(C_4H_3O)_2$ (R = Ph, Me, t-Bu); vgl. Tab. VII

gemischt substituierten Liganden 4a und 6 eine höhere Selektivität zu Ethanol. Das in dieser Reihe als die stärkste Base auftretende und somit die oxidative Addition von CH_3I als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt[8] begünstigende Trialkylphosphan 4f bewirkt erwartungsgemäß einen höheren Methanolumsatz. Derartige Liganden erleichtern vermutlich jedoch auch eine rasche reduktive Eliminierung von $CH_3C(O)I$, das anschließend mit den anwesenden Alkoholen zu den entsprechenden Acetaten abreagiert[7]. Dieser Vorgang erklärt die geringere Selektivität zu Ethanol und die dazu relativ höhere Selektivität zu den Acetaten.

Wesentlich beeinflußt der in den Difurfurylphosphanen 4a-f vorhandene Substituent R Umsatz und Ethanolbildung (vgl. Versuch Nr. 6-11 und Abb. VII). Mit einer Ethanolselektivität von 48.0 bzw. 43.8% zeigen die Arylphosphane 4a,b bessere Ergebnisse als die Alkylvertreter 4c-f. Außer dem schon erwähnten elektronischen Faktor des jeweiligen Phosphorliganden dürften im Katalysecyclus auch stereochemische Effekte, wie ungünstige Anordnung der Donorfunktionen im Furanring, von Bedeutung sein. So weisen hier, wie auch im Falle der Furylliganden 1a,c,e (vgl. Abb. VIII), überraschenderweise die Methylverbindungen 1a und 4a die geringste Ethanolbildung auf. Trotz vermutlich gleichem elektronischen Einfluß auf das Katalysatormetall führt die Verwendung von 7 gegenüber 6 zu niedrigerer Ethanolselektivität.

Untersucht wurden auch die Phosphoniumsalze 2a,d-f und 3 bezüglich ihrer Wirkung als Promotoren in der Methanolhomologisierung. Mit Ausnahme der Tetrafurfurylverbindung 2f liefern

Abb. IX. Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit der Phosphoniumsalze $RP(CH_2C_4H_3O)_3Hal$ (R = Ph, Et, t-Bu, $CH_2C_4H_3O$); vgl. Tab. VII

die Salze 2a,d,e und 3 im Vergleich zu den entsprechenden Phosphanen 4a,d,e und 6 eine Abnahme der Selektivität bei geringfügiger Zunahme des Umsatzes (vgl. Abb. IX). Dies ist eine Folge der höheren CH_3I-Konzentration, da hier keine Alkylierungsreaktion von Phosphanen mehr in Konkurrenz treten kann[8]. Der unter diesen Bedingungen sicher nicht spezifische Abbau der Salze (Abspaltung einer Furfurylgruppe) dürfte für die niedrigere Selektivität verantwortlich sein. Ausnahme bildet das schon erwähnte Phosphoniumsalz 2f, das identische Substituenten besitzt.

Aus den Versuchen Nr. 13 und 16 geht außerdem hervor, daß I_2 als Aktivator zwar durch I^-, nicht jedoch durch Br^- ersetzt werden kann[44].

Versuche mit dem hier erwähnten in Dioxan gelösten Katalysatorsystem ohne Verwendung von Methanol zeigten, daß unter identischen Reaktionsbedingungen keine Produkte direkt aus Synthesegas zugänglich sind.

Wie aus den fast durchweg guten Ergebnissen der Versuchsreihen hervorgeht, begünstigen elektronenreiche, mehrzähnige Liganden des vorgestellten Konzepts die Methanolhomologisierung. In Übereinstimmung mit ihrem komplexchemischen Verhalten, bevorzugt nur zweizähnig zu fungieren, zeigen 5 und 6 deutlich höhere Ethanolselektivitäten im Vergleich zu den entsprechenden dreizähnigen Vertretern 1a,c,e, 4a-f. Dieses Verhalten wird auch durch andere P,O-Liganden bestätigt[77]. Auch die sterische Beschaffenheit der Substituenten spielt eine nicht unwesentliche Rolle.

Tab. VII. Umsatz und Selektivitäten der Methanolhomologisierung in Abhängigkeit vom Synthesegasverhältnis und Ligand (T = 180 °C, Anfangsdruck bei Raumtemperatur 200 bar)

Versuchs-Nr.	H_2:CO	Ligand	Molare Verhältnisse MeOH:Co:I:L:Ru	Umsatz	Selektivitäten EtOH	MeOAc	EtOAc	PrOH
1	0.66:1	6	400:1:2:2:0.1	73.4	3.1	45.2	1.8	0.0
2	1:1	6	400:1:2:2:0.1	70.5	8.7	6.2	0.8	0.2
3	1.5:1	6	400:1:2:2:0.1	32.2	55.8	8.6	1.4	0.9
4	2:1	6	400:1:2:2:0.1	37.0	51.7	9.6	1.8	0.8
5	3:1	6	400:1:2:2:0.1	22.1	52.8	5.6	0.0	0.4
6	1.5:1	4a	400:1:2:2:0.1	30.7	48.0	9.0	1.2	0.5
7	1.5:1	4b	400:1:2:2:0.1	39.0	43.8	8.8	1.2	0.8
8	1.5:1	4c	400:1:2:2:0.1	69.2	14.4	4.2	0.8	0.1
9	1.5:1	4d	400:1:2:2:0.1	42.2	39.7	7.0	1.2	0.4
10	1.5:1	4e	400:1:2:2:0.1	34.1	41.9	8.8	1.2	0.8
11	1.5:1	4f	400:1:2:2:0.1	44.3	30.8	6.8	0.8	0.2
12	1.5:1	PPh_3	400:1:2:2:0.1	34.3	34.2	7.2	0.8	0.5
13	1.5:1	3	400:1:-:2:0.1	12.8	32.2	14.2	0.0	0.6

Fortsetzung von Tab. VII.

Versuchs-Nr.	H_2:CO	Ligand	Molare Verhältnisse MeOH:Co:I:L:Ru	Umsatz	Selektivitäten EtOH	MeOAc	EtOAc	PrOH
14	1.5:1	3	400:1:2:2:0.1	40.3	25.8	9.2	0.8	0.2
15	1.5:1	2a	400:1:2:2:0.1	40.6	40.0	7.6	1.0	0.5
16	1.5:1	2d	400:1:-:2:0.1	33.0	41.4	9.6	1.0	1.1
17	1.5:1	2c	400:1:2:2:0.1	44.0	32.8	8.6	1.2	0.5
18	1.5:1	2e	400:1:2:2:0.1	34.8	39.8	10.4	1.0	0.7
19	1.5:1	2f	400:1:2:2:0.1	36.2	40.4	8.4	1.0	0.7
20	1.5:1	7	400:1:2:2:0.1	43.8	36.5	8.2	1.2	0.5
21	1.5:1	5	400:1:2:2:0.1	32.2	52.7	8.2	1.4	0.8
22	1.5:1	1a	400:1:2:2:0.1	41.2	46.2	5.4	0.8	0.4
23	1.5:1	1c	400:1:2:2:0.1	40.5	13.6	5.6	0.4	0.0
24	1.5:1	1e	400:1:2:2:0.1	34.3	50.9	8.6	1.6	1.2

$$\text{Selektivität } i = \text{Ausbeute/Umsatz zu Produkt } i = \frac{\text{Mole Methanol, umgesetzt zu Produkt } i}{\text{Mole Methanol, insgesamt umgesetzt}}$$

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Arbeiten erfolgten unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer gereinigten Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Argons diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel[88]. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet (Natrium/$LiAlH_4$ oder P_4O_{10}) und schutzgasgesättigt über Molekularsieb aufbewahrt. THF und Ether sind jeweils frisch über $LiAlH_4$ destilliert worden.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Furyllithium wurde durch Einwirkung von n-Butyllithium auf Furan in Ether erhalten[46]. Bis(chlormethyl)ethylphosphan läßt sich nach einer modifizierten Vorschrift[79-81] durch Abbau des aus Tris(hydroxymethyl)phosphan und Ethyliodid und anschließendem Halogenaustausch erhaltenen Tris(chlormethyl)ethylphosphoniumchlorids gewinnen. t-Butyldichlorphosphan bildet sich bei der Umsetzung von t-Butylmagnesiumchlorid mit Phosphortrichlorid in Ether[82]. Tris(trimethylsilyl)phosphan wurde aus "Na_3P/K_3P" und Chlortrimethylsilan dargestellt[83]. Dieses reagiert bei

-30 °C mit n-Butyllithium in THF/n-Hexan zu $(Me_3Si)_2PLi \cdot THF$[84], aus welchem man mit Chlormethan unter Abspaltung von LiCl Methyl-bis(trimethylsilyl)phosphan erhält[85]. t-Butyldichlorphosphan und Dichlormesitylphosphan lassen sich mit $LiAlH_4$ zu den entsprechenden Phosphanen reduzieren, welche nach Lithiieren mit Methyllithium in Ether mit Chlortrimethylsilan zu t-Butyl-bis(trimethylsilyl)phosphan bzw. Mesityl-bis(trimethylsilyl)phosphan reagieren[86]. (Trimethylsilyl)diphenylphosphan bzw. Bis(trimethylsilyl)phenylphosphan bildet sich aus Ph_3P bzw. Ph_2PH[87], Lithium und Chlortrimethylsilan[88,89]. Das nur in Lösung (Ether) handhabbare Furfurylbromid erhält man durch Bromierung des Furfurylalkohols mit PBr_3[90]. Die Einwirkung von Ethylenoxid auf lithiiertes 2-Methylfuran bei -10 °C und anschließender Hydrolyse führt zu 2-(5-Methyl-2-furyl)ethanol. Durch Chlorierung mit CCl_4/PPh_3 läßt sich 1-Chlor-2-(5-methyl-2-furyl)ethan darstellen[60]. Chrom- und Wolframhexacarbonyl wurden nach bekannten Hochdrucksynthesen zugänglich gemacht und durch Sublimation gereinigt. Basenreaktion von $Cr(CO)_6$ mit KOH in Ethanol, anschließende Weiterreaktion des so erhaltenen Salzes mit Acetonitril und dessen Behandlung mit 1N Salzsäure in H_2O liefert den fac-Tris(acetonitril)tricarbonylchrom-Komplex[91]. nor-$C_7H_8Cr(CO)_4$ wird nach Literaturvorschrift[92] gewonnen. Tris(hydroxymethyl)phosphan wurde bei der Fa. RIEDEL-DE HAËN AG, Furan und Furfurylalkohol bei der Fa. EGA-Chemie, 2-Methylfuran bei der Fa. MERCK und Dichlorphenylphosphan und Chlordiphenylphosphan bei der Fa. FLUKA käuflich erworben. Dichlormethylphosphan war ein Geschenk der Fa. HOECHST AG, Chlortrimethylsilan ein solches der Fa. WACKER-CHEMIE.

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff diente ein vollautomatisches Elementaranalysengerät der Fa. CARLO ERBA, Modell 1104. Für die Halogenanalysen wurden die Verbindungen nach Schöniger[93] aufgeschlossen. Bromid titriert man mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon[94], Iodid nach Leipert[95,96] mit Natriumthiosulfat. Den Phosphorgehalt gewinnt man dadurch, daß man die Verbindungen nach Wurzschmitt[97] mit Na_2O_2 und Ethylenglykol in der Parr-Bombe[98] aufschließt, das Phosphat in Form von $MgNH_4PO_4$ fällt[99] und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gravimetrisch bestimmt[100]. Die Metallbestimmungen erfolgten durch Atomabsorptionsspektroskopie (Spektralphotometer der Fa. PERKIN ELMER, Modell 4000).

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Fourier-Infrarot-Spektrometer BRUKER IFS 113c, BECKMAN IR 12 und PERKIN ELMER 598 Infrared Spectrophotometer.- Massenspektren: VARIAN MAT 711 A. - ^1H-, $^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren: BRUKER WP 80 und BRUKER AC 80 (80.00, 20.11 bzw. 32.39 und 80.13, 20.15 bzw. 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O oder 85proz. Phosphorsäure/Aceton-$\underline{d}_6$). - Hochdruckreaktionen: Anlage der Fa. HAAGE, Autoklav Typ 1220 mit 250 ml Volumen und mechanischer Rühreinrichtung. - GC-Untersuchungen: Gerät der Fa. CARLO ERBA, Modell Fractovap 2400 T mit FID und Dünnfilm-Quarz-Kapillarsäule

SP 1000, Länge 50 m. Integrator 3390 A der Fa. HEWLETT PACKARD. Kristallstruktur von 8c: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. ENRAF-NONIUS (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K_α-Strahlung).

2. Vorschriften zur Darstellung der Furylphosphane 1a,c-e, 5

2.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Liganden $RP(C_4H_3O)_2$ (1a,c,e) und $Ph_2PC_4H_3O$ (5)

Unter intensivem Rühren tropft man zu überschüssigem, in Ether gelösten Furan n-Butyllithium in n-Hexan. Nach 1 h fügt man unter Eiskühlung (1a,e, 5) bzw. bei -20 °C (1c) das entsprechende Dichlorphosphan in Ether zu. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und bei 0 °C mit 50 ml einer gesättigten NH_4Cl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über ausgeheiztem Kieselgel getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die abschließende Reinigung erfolgt durch Destillation im Hochvakuum.

2.1.1. Di(2-furyl)phenylphosphan (1a)

Einwaage 34.0 g (500.0 mmol) Furan in 150 ml Ether, 220 ml (352.0 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan und 20.4 g (114.0 mmol) $PhPCl_2$ in 100 ml Ether. Ausbeute 16.0 g (58%). Sdp. 110-115 °C/0.27 mbar. - MS (70 eV): m/e = 242 (100%, M^+); 165 [32, $P(C_4H_3O)_2^+$]. - IR (Film):

3152 ss, 3130 ss [ν(C-$H_{heteroaromat.}$)]; 3080 ss, 3060 cm^{-1}, ss [ν(C-$H_{aromat.}$)].

$C_{14}H_{11}O_2P$ (242.22)

Ber. C 69.42 H 4.58 P 12.79

Gef. C 69.17 H 4.37 P 12.57

2.1.2. Di(2-furyl)methylphosphan (1c)

Einwaage 14.3 g (210.0 mmol) Furan in 90 ml Ether, 112 ml (190.4 mmol) einer 1.7 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan und 9.35 g (80.0 mmol) CH_3PCl_2 in 40 ml Ether. Ausbeute 8.0 g (56%). Sdp. 46-49 °C/0.27 mbar. - MS (70 eV): m/e = 180 (64%, M^+); 166 [9, $HP(C_4H_3O)_2^+$]; 165 [100, $P(C_4H_3O)_2^+$]; 137 [20, $P(C_4H_3O)(C_3H_3)^+$]; 109 [41, $P(C_3H_3)_2^+$].- IR (Film): 3160 ss, 3135 ss [ν(C-$H_{heteroaromat.}$)]; 2990 ss, 2925 cm^{-1}, ss [ν(C-$H_{aliphat.}$)].

$C_9H_9O_2P$ (180.15)

Ber. C 60.01 H 5.04 P 17.19

Gef. C 60.37 H 5.19 P 16.63

2.1.3. t-Butyldi(2-furyl)phosphan (1e)

Einwaage 14.3 g (210.0 mmol) Furan in 90 ml Ether, 112 ml (190.4 mmol) einer 1.7 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan und 12.6 g (80.0 mmol) t-$BuPCl_2$ in 40 ml Ether. Ausbeute 10.4 g (58%). Sdp. 53-54 °C/0.27 mbar. - MS (70 eV): m/e = 222 (37%, M^+); 166 [100, $HP(C_4H_3O)_2^+$]; 165 [42, $P(C_4H_3O)_2^+$]; 137 [31, $P(C_4H_3O)(C_3H_3)^+$]; 57 [93, $C(CH_3)_3^+$]. - IR (Film): 3164 ss, 3135 ss [ν(C-$H_{heteroaromat.}$)]; 2975-2880 cm^{-1}, br [ν(C-$H_{aliphat.}$)].

$C_{12}H_{15}O_2P$ (222.23)

Ber. C 64.86 H 6.80 P 13.94

Gef. C 64.72 H 6.63 P 13.59

2.1.4. (2-Furyl)diphenylphosphan (5)

Einwaage 34.0 g (500.0 mmol) Furan in 200 ml Ether, 220 ml (352.0 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan und 44.1 g (200.0 mmol) Ph_2PCl in 80 ml Ether. Ausbeute 31.7 g (63%). Sdp. 130-134 °C/0.27 mbar. - MS (70 eV): m/e = 252 (100%, M^+); 175 (41, $PhPC_4H_3O^+$). - IR (Film): 3152 ss, 3130 ss [ν(C-$H_{heteroaromat.}$)]; 3089 ss, 3075 cm^{-1}, [ν(C-$H_{aromat.}$)].

$C_{16}H_{13}OP$ (252.25)

Ber. C 76.18 H 5.19 P 12.28

Gef. C 76.23 H 5.18 P 11.98

2.2. Ethyldi(2-furyl)phosphan (1d)

Zu 10.3 g (150.8 mmol) Furan, gelöst in 50 ml Ether, werden 100 ml einer 1.5 molaren Lösung von n-Hexan getropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf -20 °C gekühlt und innerhalb 1 h 6.0 g (37.7 mmol) Bis(chlormethyl)ethylphosphan in 40 ml Ether zugetropft. Man rührt weitere 14 h bei -20 °C und läßt dann auf Raumtemperatur erwärmen. Unter Eiskühlung gibt man 100 ml sauerstoff-freies Wasser hinzu, trennt die organische Phase ab, trocknet über ausgeheiztem Kieselgel und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird in 10 ml n-Hexan aufgenommen und filtriert (P4). Aus der Lösung

kristallisiert bei -78 °C Ethyldi(2-furyl)phosphan in farblosen Kristallen. Ausbeute 800 mg (11%). Schmp. -10 °C. - MS (70 eV): m/e = 194 (48%, M^+); 165 [100, $P(C_4H_3O)_2^+$]; 137 (38, M - C_2H_5 - CO); 136 (7, $C_2H_5PC_4H_3O^+$); 109 (71, M - C_2H_5 - 2 CO). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 10.0 (d, $^2J_{PC}$ = 16.0 Hz; $PCH_2\underline{C}H_3$); 18.5 (s; $P\underline{C}H_2CH_3$). - IR (Film): 3150-3110 ss, [ν(C-$H_{heteroaromat.}$)]; 2960-2869 cm^{-1}, st [ν(C-$H_{aliphat.}$)]. $C_{10}H_{11}O_2P$ (194.17)

Ber. C 61.86 H 5.71

Gef. C 61.59 H 5.70

3. Vorschriften zur Darstellung der Phosphoniumsalze 2a-f, 3 und der Liganden $RP(CH_2C_4H_3O)_2$ 4a-f und $Ph_2PCH_2C_4H_3O$ (6)

3.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphoniumsalze 2a-c,e,f, 3

Unter intensivem Rühren gibt man zu einer Lösung des entsprechenden Silylphosphans in n-Hexan bei Raumtemperatur einen Überschuß an frisch hergestellter Furfurylbromidlösung (ca. 0.9 molare Lösung in Ether). Dann wird erwärmt und der Ether langsam abdestilliert. Nach Abkühlen wird der fast farblose Niederschlag abfiltriert (P4) und schnell jeweils zweimal mit n-Hexan und Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

3.1.1. Trifurfurylphenylphosphoniumbromid (2a)

Einwaage 7.6 g (30.0 mmol) $PhP(SiMe_3)_2$ in 55 ml n-Hexan und 120 ml Furfurylbromidlösung. Ausbeute 11.0 g (85%). Schmp. 130 °C (Zers.). - IR (KBr): 3118 s, 3095 s, 2900 m, 2864 st, 1502 st, 1445 st, 1392 m, 1165 sst, 1078 m, 1020 sst, 944 sst, 742 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 129.3-134.8 (m; C-Ph).

$C_{21}H_{20}BrO_3P$ (431.28)

Ber. C 58.48 H 4.67 Br 18.53

Gef. C 58.32 H 4.53 Br 17.90

3.1.2. Trifurfurylmesitylphosphoniumbromid (2b)

Einwaage 17.8 g (60.0 mmol) $MesP(SiMe_3)_2$ in 20 ml n-Hexan und 230 ml Furfurylbromidlösung. Ausbeute 26.5 g (93%). Schmp. 195 °C (Zers.). - IR (KBr): 3120 s, 3078 s, 2898 m, 2844 st, 1503 st, 1398 m, 1154 st, 1070 st, 1015 sst, 938 sst, 738 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 20.7 (d, $^3J_{PC}$ = 1.6 Hz; 2,6-CH_3); 24.2 (s; 4-CH_3); 132.1 (d, $^3J_{PC}$ = 12.3 Hz; 3,5-C-Mes); 143.2-143.8 (m; C-Mes).

$C_{24}H_{26}BrO_3P$ (473.36)

Ber. C 60.90 H 5.54 Br 16.88

Gef. C 61.07 H 5.73 Br 16.99

3.1.3. Trifurfurylmethylphosphoniumbromid (2c)

Einwaage 5.2 g (27.0 mmol) $MeP(SiMe_3)_2$ in 60 ml n-Hexan und 160 ml Furfurylbromidlösung. Ausbeute 9.2 g (92%). Schmp. 147 °C (Zers.). - IR (KBr): 3110 s, 2915 m, 2870 m, 1505 m, 1382 s, 1306 m, 1155 st, 1070 st, 1015 sst, 950 sst,

928 st, 765 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.5 (d, $^{1}J_{PC}$ = 51.3 Hz; PCH_3).

$C_{16}H_{18}BrO_3P$ (369.21)

Ber. C 52.05 H 4.91 Br 21.65

Gef. C 52.26 H 4.93 Br 21.47

3.1.4. t-Butyltrifurfurylphosphoniumbromid (2e)

Einwaage 9.5 g (40.5 mmol) t-BuP($SiMe_3$)$_2$ in 50 ml n-Hexan und 220 ml Furfurylbromidlösung. Ausbeute 16.5 g (99%). Schmp. 155 °C (Zers.). - IR (KBr): 3100 m, 2918 m, 2850 m, 1505 st, 1400 m, 1154 sst, 1067 st, 1017 sst, 937 sst, 767 sst, 755 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 24.4 [s; $PC(\underline{C}H_3)_3$]; 30.5 [d, $^{1}J_{PC}$ = 34.5 Hz; $P\underline{C}(CH_3)_3$].

$C_{19}H_{24}BrO_3P$ (411.29)

Ber. C 55.49 H 5.88 Br 19.43

Gef. C 55.60 H 5.82 Br 19.27

3.1.5. Tetrafurfurylphosphoniumbromid (2f)

Einwaage 17.2 g (68.6 mmol) $P(SiMe_3)_3$ in 150 ml n-Hexan und 350 ml Furfurylbromidlösung. Ausbeute 27.0 g (90%). Schmp. 123 °C (Zers.). - IR (KBr): 3115 s, 2890 s, 1505 st, 1380 m, 1157 sst, 1075 m, 1014 sst, 948 st, 936 st, 745 cm^{-1}, sst.

$C_{22}H_{20}BrO_4P$ (435.27)

Ber. C 55.19 H 4.63 Br 18.36

Gef. C 54.95 H 4.64 Br 18.22

3.1.6. Difurfuryldiphenylphosphoniumbromid (3)

Einwaage 58.0 g (224.5 mmol) Ph_2PSiMe_3 in 500 ml n-Hexan und 550 ml Furfurylbromidlösung. Ausbeute 74.0 g (77%). Schmp. 151 °C (Zers.). - IR (KBr): 3051 s, 2842 st, 1503 m, 1440 st, 1400 s, 1153 m, 1087 s, 1012 m, 938 m, 744 sst, 690 cm^{-1}, st. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 114.8-134.8 (m; C-Ph).

$C_{22}H_{20}BrO_2P$ (427.29)

Ber. C 61.84 H 4.72 Br 18.70

Gef. C 61.74 H 4.91 Br 19.05

3.2. Ethyltrifurfurylphosphoniumbromid (2d)

Eine Lösung aus 8.0 g (29.2 mmol) 4f und 9.1 g (58.4 mmol) Ethyliodid in 60 ml THF wird 14 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der viskose Rückstand wird zweimal mit 20 ml n-Hexan digeriert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält analytisch und spektroskopisch reines, wachsartiges 2d. Ausbeute 11.7 g (93%). - IR (Film): 3112 s, 2890 m, 1504 st, 1385 m, 1153 sst, 1071 st, 1049 sst, 1015 sst, 939 sst, 748 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.9 (d, $^2J_{PC}$ = 6.1 Hz; $PCH_2\underline{C}H_3$); 13.8 (d, $^1J_{PC}$ = 45.4 Hz; $P\underline{C}H_2CH_3$).

$C_{17}H_{20}IO_3P$ (430.23)

Ber. C 47.46 H 4.69 I 29.50

Gef. C 47.63 H 4.81 I 29.27

3.3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphane $RP(CH_2C_4H_3O)_2$ (4a-f) und $Ph_2PCH_2C_4H_3O$ (6)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension des entsprechenden Phosphoniumsalzes in THF gibt man unter kräftigem Rühren spatelweise einen 100proz. Überschuß von $LiAlH_4$. Nach weiteren 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens vollständig im Vakuum entfernt. Der zähe Rückstand wird in 50-100 ml n-Hexan aufgenommen und die Lösung filtriert (P4). Hieraus kristallisieren bei -35 °C 4a und 4f als farblose Nadeln. Die anderen Phosphane werden zur Reinigung nach dem Abziehen des Solvens im Hochvakuum destilliert.

3.3.1. Difurfurylphenylphosphan (4a)

Einwaage 6.0 g (13.9 mmol) 2a in 100 ml THF und 262 mg (7.0 mmol) $LiAlH_4$. Ausbeute 3.2 g (85%). Schmp. 27 °C. - MS (70 eV): m/e = 270 (55%, M^+); 189 (100, $PhPCH_2C_4H_3O^+$); 81 (92, $CH_2C_4H_3O^+$). - IR (Film): 3122 s, 3060 ss, 2960-2900 ss, 1592 m, 1507 st, 1439 m, 1148 st, 1010 sst, 932 st, 732 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 128.0-132.7 (m; C-Ph).

$C_{16}H_{15}O_2P$ (270.27)

Ber. C 71.11 H 5.59

Gef. C 70.95 H 5.73

3.3.2. Difurfurylmesitylphosphan (4b)

Einwaage 26.5 g (56.0 mmol) 2b in 200 ml THF und 1062 mg (28.0 mmol) $LiAlH_4$. Ausbeute 7.4 g (42%). Sdp. 138-142 °C/

0.26 mbar. - MS (70 eV): m/e = 312 (4%, M^+); 231 [5, $(CH_3)_3C_6H_2PCH_2C_4H_3O^+$]; 152 [48, $(CH_3)_3C_6H_2PH_2^+$]; 119 [100, $(CH_3)_3C_6H_2^+$]. - IR (Film): 3160 ss, 3125 s, 2978 m, 2925 m, 1608 st, 1595 st, 1507 sst, 1458 st, 1149 st, 1010 sst, 932 sst, 730 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 20.7 (s; 4-CH_3); 23.0 (d, $^3J_{PC}$ = 18.7 Hz; 2,6-CH_3); 129.5-140.9 (m; C-Mes).

$C_{19}H_{21}O_2P$ (312.35)

Ber. C 73.06 H 6.78

Gef. C 73.15 H 6.62

3.3.3. Difurfurylmethylphosphan (4c)

Einwaage 6.8 g (18.4 mmol) 2c in 100 ml THF und 350 mg (9.2 mmol) $LiAlH_4$. Ausbeute 2.5 g (65%). Sdp. 66 °C/0.26 mbar. MS (70 eV): m/e = 208 (39%, M^+); 127 (47, $CH_3PCH_2C_4H_3O^+$); 81 (100, $CH_2C_4H_3O^+$). - IR (Film): 3120 ss, 2905 s, 1592 m, 1507 st, 1148 st, 1009 sst, 931 st, 730 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 10.7 (d, $^1J_{PC}$ = 17.0 Hz; PCH_3).

$C_{11}H_{13}O_2P$ (208.20)

Ber. C 63.46 H 6.29

Gef. C 63.61 H 6.37

3.3.4. Ethyldifurfurylphosphan (4d)

Einwaage 6.7 g (15.6 mmol) 2d in 60 ml THF und 296 mg (7.8 mmol) $LiAlH_4$. Ausbeute 3.0 g (86%). Sdp. 77 °C/0.26 mbar. MS (70 eV): m/e = 222 (34%, M^+); 141 (31, $C_2H_5PCH_2C_4H_3O^+$); 113 (41, $HPCH_2C_4H_3O^+$); 81 (100, $CH_2C_4H_3O^+$). - IR (Film): 3122 ss, 2965-2882 m, 1593 m, 1508 st, 1148 st, 1010 sst,

930 st, 730 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 9.2 (d, $^2\underline{J}_{PC}$ = 14.9 Hz; $PCH_2\underline{C}H_3$); 18.7 (d, $^1\underline{J}_{PC}$ = 13.6 Hz; $P\underline{C}H_2CH_3$).

$C_{12}H_{15}O_2P$ (222.23)

Ber. C 64.86 H 6.80

Gef. C 65.03 H 6.94

3.3.5. t-Butyldifurfurylphosphan (4e)

Einwaage 13.0 g (31.6 mmol) 2e in 100 ml THF und 600 mg (15.9 mmol) $LiAlH_4$. Ausbeute 6.5 g (82%). Sdp. 85 °C/0.26 mbar. MS (70 eV): m/e = 250 (15%, M^+); 194 [6, $HP(CH_2C_4H_3O)_2^+$]; 169 (6, $\underline{t}$-$BuPCH_2C_4H_3O^+$); 113 (17, $HPCH_2C_4H_3O^+$); 81 (100, $CH_2C_4H_3O^+$). - IR (Film): 3120 ss, 2960-2865 m, 1592 st, 1505 st, 1472 m, 1465 m, 1148 st, 1008 sst, 930 st, 727 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 26.6 [d, $^2\underline{J}_{PC}$ = 13.3 Hz; $PC(\underline{C}H_3)_3$]; 27.8 [d, $^1\underline{J}_{PC}$ = 15.1 Hz; $P\underline{C}(CH_3)_3$].

$C_{14}H_{19}O_2P$ (250.28)

Ber. C 67.19 H 7.65

Gef. C 66.93 H 7.81

3.3.6. Trifurfurylphosphan (4f)

Einwaage 3.1 g (7.1 mmol) 2f in 50 ml THF und 135 mg 3.6 mmol) $LiAlH_4$. Ausbeute 1.7 g (89%). Schmp. 34 °C. - MS (70 eV): m/e = 274 (16%, M^+); 193 [15, $P(CH_2C_4H_3O)_2^+$]; 81 (100, $CH_2C_4H_3O^+$). - IR (Film): 3120 s, 1595 m, 1509 st, 1149 st, 1011 sst, 932 st, 731 cm^{-1}, sst.

$C_{15}H_{15}O_3P$ (274,26)

Ber. C 65.69 H 5.51

Gef. C 65.72 H 5.74

3.3.7. Furfuryldiphenylphosphan (6)

Einwaage 28.3 g (66.2 mmol) 3 in 200 ml THF und 1257 mg (33.1 mmol) $LiAlH_4$. Ausbeute 12.8 g (73%). Sdp. 156-158 °C/ 0.26 mbar. - MS (70 eV): m/e = 266 (66%, M^+); 185 [100, $P(C_6H_5)_2^+$]; 183 [98, M - $CH_2C_4H_3O$ - 2 H]; 81 (78, $CH_2C_4H_3O^+$). - IR (Film): 3120 ss, 3078 s, 3060 s, 1590 m, 1508 m, 1485 m, 1439 st, 1148 m, 1011 st, 932 m, 741 sst, 698 cm^{-1}, sst. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 128.2-138.4 (m; C-Ph).

$C_{17}H_{15}OP$ (266.28)

Ber. C 76.68 H 5.68

Gef. C 76.59 H 5.82

4. 2-(5-Methyl-2-furyl)ethyldiphenylphosphan (7)

Zu einer filtrierten Grignardlösung aus 17.8 g (123.1 mmol) 1-Chlor-2-(5-methyl-2-furyl)ethan und 6.0 g (243.2 mmol) Mg in 120 ml Ether werden bei 0 °C unter Rühren langsam 27.1 g (123.1 mmol) Chlordiphenylphosphan in 50 ml Ether getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man weitere 14 h. Danach filtriert (P4) man ausgefallenes $MgCl_2$ ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 400 ml n-Hexan aufgenommen, die Lösung nochmals filtriert (P4) und im Vakuum auf etwa 200 ml eingeengt. Bei -35 °C in farblosen Kristallen anfallendes, analysenreines 7 wird abfiltriert (P4) und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 24.1 g (67%). Schmp. 48 °C. - MS (70 eV): m/e = 294 (34%, M^+); 266 (34, M - CO); 199 (53, $Ph_2PCH_2^+$); 186 (32, Ph_2PH^+); 121 (100, $PhPCH^+$); 108 (54, PhP^+). - IR (KBr): 3138 ss, 3116 ss, 3054 s, 2939 s,

2896 s, 1589 m, 1434 st, 1216 m, 1019 m, 912 m, 777 st, 736 sst, 696 cm^{-1},sst. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 13.4 [s; $PC_2H_4C_4(\underline{C}H_3)H_2O$]; 128.2-138.6 (m; C-Ph).

$C_{19}H_{19}OP$ (294.34)

Ber. C 77.53 H 6.51

Gef. C 77.74 H 6.73

5. Vorschriften zur Darstellung der Metall-Komplexe $trans\text{-}(OC)_4CrL_2$ (8a,c,e, g), $(OC)_5WL$ (10a-c,e,f, 11, 12), $(OC)_4WL$ (13a-c,e,f, 14, 15) und $cis\text{-}(OC)_4WLL'$ (16, 17)

5.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe (8a,c, g)

Eine Lösung aus nor-$C_7H_8Cr(CO)_4$ und der äquivalenten Menge 1a,c in n-Hexan bzw. 7 in Benzol wird 24 h (8a), 48 h (8c) bzw. 3 h (g) unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf -20 °C gekühlt und das ausgefallene Produkt abfiltriert (P4) (8a,c) bzw. das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit 20 ml n-Hexan gewaschen (g).

5.1.1. trans-Tetracarbonyl-bis[di(2-furyl)phenylphosphan]chrom (8a)

Einwaage 80.0 mg (0.31 mmol) nor-$C_7H_8Cr(CO)_4$ und 76.0 mg

(0.31 mmol) 1a in 50 ml n-Hexan. Ausbeute 80 mg (40%). Schmp. 169 °C (Zers.). - MS (70 eV): m/e = 648 (1%, M^+); 536 [2, $Cr(C_6H_5P(C_4H_3O)_2)_2^+$]; 378 [5, $(OC)_3CrC_6H_5P(C_4H_3O)_2^+$]; 294 [26, $CrC_6H_5P(C_4H_3O)_2^+$]; 242 [100, $C_6H_5P(C_4H_3O)_2^+$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 44.8 (s). - IR ($CHCl_3$/n-Hexan): 1910 cm^{-1}, sst [ν(C≡O)].

$C_{32}H_{22}CrO_8P_2$ (648.48)

Ber. C 59.27 H 3.42 Cr 8.02

Gef. C 59.40 H 3.38 Cr 8.60

5.1.2. trans-Tetracarbonyl-bis[di(2-furyl)methylphosphan]-chrom (8c)

Einwaage 170.0 mg (0.66 mmol) nor-$C_7H_8Cr(CO)_4$ und 119.5 mg (0.66 mmol) 1c in 80 ml n-Hexan. Ausbeute 120 mg (35%). Schmp. 119 °C. - MS (70 eV): m/e = 524 (13%, M^+); 496 [8, $(OC)_3Cr(CH_3P(C_4H_3O)_2)_2^+$]; 440 [13, $OCCr(CH_3P(C_4H_3O)_2)_2^+$]; 412 [100, $Cr(CH_3P(C_4H_3O)_2)_2^+$]; 232 [85, $CrCH_3P(C_4H_3O)_2^+$]; 217 [39, $CrP(C_4H_3O)_2^+$]; 180 [63, $CH_3P(C_4H_3O)_2^+$]; 165 [99, $P(C_4H_3O)_2^+$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 26.3 (s). - IR ($CHCl_3$/n-Hexan): 1906 cm^{-1}, sst [ν(C≡O)].

$C_{22}H_{18}CrO_8P_2$ (524.35)

Ber. C 50.39 H 3.46 Cr 9.92

Gef. C 50.31 H 3.35 Cr 9.84

5.1.3. trans-Tetracarbonyl-bis[2-(5-methyl-2-furyl)ethyldi-phenylphosphan]chrom (9)

Einwaage 390 mg (1.52 mmol) nor-$C_7H_8Cr(CO)_4$ und 448 mg (1.52 mmol) 7 in 40 ml Benzol. Ausbeute 311 mg (55%). Schmp.

124 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 752 (M^+, bez. auf ^{52}Cr). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 13.5 (s; $PC_2H_4C_4(\underline{C}H_3)H_2O$); 128.1-138.9 (m; C-Ph). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 62.0 (s). - IR (CCl_4): 1893 cm^{-1}, sst [ν(C≡O)].

$C_{42}H_{38}CrO_6P_2$ (752.72)

Ber.	C 67.02	H 5.09	Cr 6.91
Gef.	C 66.85	H 4.97	Cr 8.03

5.2. trans-Tetracarbonyl-bis[t-butyl-di(2-furyl)phosphan]-chrom (8e)

Eine Lösung aus 1.9 g (7.3 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ und 1.6 g (7.3 mmol) 1e in 200 ml THF wird 15 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird filtriert (P4) und das Solvens im Hochvakuum abgezogen. Die Reinigung des Rückstandes erfolgt durch Umkristallisieren aus n-Hexan (150 ml). Ausbeute 0.5 g (11%). Schmp. 118 °C. - MS (70 eV): m/e = 608 (1%, M^+); 496 [9, $Cr((CH_3)_3CP(C_4H_3O)_2)_2^+$]; 302 [22, $(OC)Cr(CH_3)_3CP(C_4H_3O)_2^+$]; 274 [65, $Cr(CH_3)_3CP(C_4H_3O)_2^+$]; 222 [46, $(CH_3)_3CP(C_4H_3O)_2^+$]; 166 [100, $HP(C_4H_3O)_2^+$]; 57 [83, $C(CH_3)_3^+$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 70.5 (s). - IR ($CHCl_3$/n-Hexan): 1900 cm^{-1}, sst [ν(C≡O)].

$C_{28}H_{30}CrO_8P_2$ (608.50)

Ber.	C 55.27	H 4.97	Cr 8.55
Gef.	C 55.86	H 5.39	Cr 8.57

5.3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pentacarbonyl-phosphanwolfram-Komplexe (10a-c,e,f, 11, 12)

Eine Lösung von $W(CO)_6$ in 350 ml THF wird unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur 2 h mit einer Hg-Hochdrucklampe (5Q 150, Original Hanau) bestrahlt. Danach tropft man in geringem Unterschuß das entsprechende, in 50 ml THF gelöste Phosphan zu, rührt weiter 14 h bei Raumtemperatur und zieht das Solvens im Vakuum vollständig ab. Der braune, meist zähe Rückstand wird in 100-250 ml n-Hexan (im Falle von 10c in 100 ml n-Pentan) aufgenommen und die Lösung filtriert (P4). Aus dem gelben Filtrat fallen 10a-c,e,f und 11 bei -35 °C kristallin, 12 dagegen wachsartig an.

5.3.1. Pentacarbonyl[difurfurylphenylphosphan]wolfram (10a)

Einwaage 2.00 g (5.68 mmol) $W(CO)_6$ und 1.45 g (5.37 mmol) 4a. Ausbeute 1.72 g (54%). Schmp. 83 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 594 (M^+, bez. auf ^{184}W). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 128.4-135.5 (m; C-Ph). - IR (n-Hexan): 2073 m, 1954 sst, 1940 cm^{-1}, st [ν(C≡O)].

$C_{21}H_{15}O_7PW$ (594.19)

Ber. C 42.45 H 2.54 W 30.94

Gef. C 42.57 H 2.59 W 29.71

5.3.2. Pentacarbonyl[difurfurylmesitylphosphan]wolfram (10b)

Einwaage 2.70 g (7.67 mmol) $W(CO)_6$ und 2.20 g (7.00 mmol) 4b. Ausbeute 2.80 g (63%). Schmp. 105 °C. - MS (Felddesorption,

8 kV): m/e = 636 (M^+, bez. auf ^{184}W). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 20.6 (s; 4-CH_3); 24.5 (d, $^3J_{PC}$ = 4.4 Hz; 2,6-CH_3); 131.0-139.8 (m; C-Mes). - IR (n-Hexan): 2072 m, 1952 sst, 1939 cm^{-1}, st [ν(C≡O)].

$C_{24}H_{21}O_7PW$ (636.27)

Ber. C 45.31 H 3.33 W 28.90

Gef. C 45.54 H 3.21 W 27.23

5.3.3. Pentacarbonyl[difurfurylmethylphosphan]wolfram (10c)

Einwaage 2.11 g (6.00 mmol) $W(CO)_6$ und 1.21 g (5.08 mmol) 4c. Ausbeute 1.18 g (39%). Schmp. 53 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 532 (M^+, bez. auf ^{184}W). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 17.4 (d, $^1J_{PC}$ = 26.0 Hz; PCH_3). - IR (n-Hexan): 2073 m, 1954 st, 1944 cm^{-1}, sst [ν(C≡O)].

$C_{16}H_{13}O_7PW$ (532.11)

Ber. C 36.12 H 2.46 W 34.55

Gef. C 36.20 H 2.41 W 33.28

5.3.4. Pentacarbonyl[t-butyldifurfurylphosphan]wolfram (10e)

Einwaage 2.45 g (7.00 mmol) $W(CO)_6$ und 1.70 g (6.79 mmol) 4e. Ausbeute 2.10 g (54%). Schmp. 45 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 574 (M^+, bez. auf ^{184}W). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 26.5 [d, $^2J_{PC}$ = 5.4 Hz; $PC(\underline{C}H_3)_3$]; 32.9 [d, $^1J_{PC}$ = 16.7 Hz; $P\underline{C}(CH_3)_3$]. - IR (n-Hexan): 2071 m, 1950 st, 1941 cm^{-1}, sst [ν(C≡O)].

$C_{19}H_{19}O_7PW$ (574.20)

Ber. C 39.74 H 3.34 W 32.02

Gef. C 39.98 H 3.47 W 33.23

5.3.5. Pentacarbonyl[trifurfurylphosphan]wolfram (10f)

Einwaage 1.86 g (5.29 mmol) $W(CO)_6$ und 1.34 g (4.89 mmol) 4f. Ausbeute 2.30 g (79%). Schmp. 80 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 598 (M^+, bez. auf ^{184}W). - IR (n-Hexan): 2073 m, 1954 st, 1944 cm^{-1}, sst [ν(C≡O)].

$C_{20}H_{15}O_8PW$ (598.17)

Ber. C 40.16 H 2.53 W 30.74

Gef. C 40.31 H 2.71 W 28.01

5.3.6. Pentacarbonyl[furfuryldiphenylphosphan]wolfram (11)

Einwaage 2.11 g (6.00 mmol) $W(CO)_6$ und 1.50 g (5.63 mmol) 6. Ausbeute 2.10 g (63%). Schmp. 72 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 590 (M^+, bez. auf ^{184}W). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 125.4-136.9 (m; C-Ph). -IR (n-Hexan): 2074 m, 1954 sst, 1946 cm^{-1}, sst [ν(C≡O)].

$C_{22}H_{15}O_6PW$ (590.20)

Ber. C 44.77 H 2.56 W 31.15

Gef. C 44.89 H 2.72 W 33.34

5.3.7. Pentacarbonyl[2-(5-methyl-2-furyl)ethyldiphenylphosphan]wolfram (12)

Einwaage 2.11 g (6.00 mmol) $W(CO)_6$ und 1.50 g (5.10 mmol) 7. Ausbeute 3.00 g (95%). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 618 (M^+, bez. auf ^{184}W). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 13.4 (s; $PC_2H_4C_4(\underline{C}H_3)H_2O$); 128.5-136.5 (m; C-Ph). - IR (n-Hexan): 2073 m, 1954 st, 1945 cm^{-1}, sst [ν(C≡O)].

$C_{24}H_{19}O_6PW$ (618.25)

Ber. C 46.63 H 3.10 W 29.74

Gef. C 46.47 H 2.87 W 29.11

5.4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tetracarbonylphosphanwolfram-Komplexe (13a-c,e,f, 14, 15)

Unter Durchleiten von Argon wird eine Lösung von 0.7-1.0 mmol 10a-c,e,f, 11 bzw. 12 in 120 ml Diethylether 0.5 h bei -50 °C mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird bei -50 °C in 100-150 ml n-Pentan suspendiert, das überstehende Solvens abfiltriert (D3) und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten der gelben bis ockerfarbenen Komplexe lassen sich aufgrund ihrer Temperaturempfindlichkeit nicht exakt bestimmen.

5.4.1. Tetracarbonyl[difurfurylphenylphosphan]wolfram (13a)

Einwaage 500 mg (0.84 mmol) 10a. Ausbeute ca. 350 mg (74%). IR (Et_2O, -50 °C): 2012 m, 1892 sst, 1834 cm^{-1}, st [ν(C≡O)].

$C_{20}H_{15}O_6PW$ (566.18)

Ber. C 42.43 H 2.67 W 32.47

Gef. C 42.22 H 2.96 W 33.17

5.4.2. Tetracarbonyl[difurfurylmesitylphosphan]wolfram (13b)

Einwaage 520 mg (0.82 mmol) 10b. Ausbeute ca. 320 mg (64%). IR (Et_2O, -50 °C): 2009 m, 1886 sst, 1843 cm^{-1}, st [ν(C≡O)].

$C_{23}H_{21}O_6PW$ (608.26)

Ber. C 45.42 H 3.48 W 30.23

Gef. C 45.27 H 3.68 W 28.89

5.4.3. Tetracarbonyl[difurfurylmethylphosphan]wolfram (13c)

Einwaage 640 mg (1.20 mmol) 10c. Ausbeute ca. 410 mg (68%).

$C_{15}H_{13}O_6PW$ (504.10)

5.4.4. Tetracarbonyl[t-butyldifurfurylphosphan]wolfram (13e)

Einwaage 560 mg (0.98 mmol) 10d. Ausbeute ca. 350 mg (65%).

IR (Et_2O, -50 °C): 2007 m, 1895 sst, 1890 sst, 1847 cm^{-1}, st [ν(C≡O)].

$C_{18}H_{19}O_6PW$ (546.19)

Ber. C 39.58 H 3.51 W 33.66

Gef. C 39.47 H 3.72 W 32.03

5.4.5. Tetracarbonyl[trifurfurylphosphan]wolfram (13f)

Einwaage 423 mg (0.71 mmol) 10f. Ausbeute ca. 120 mg (30%).

IR (Et_2O, -50 °C): 2012 m, 1891 sst, 1842 cm^{-1}, st [ν(C≡O)].

$C_{19}H_{15}O_7PW$ (570.16)

Ber. C 40.03 H 2.65 W 32.25

Gef. C 40.24 H 2.73 W 32.51

5.4.6. Tetracarbonyl[furfuryldiphenylphosphan]wolfram (14)

Einwaage 512 mg (0.87 mmol) 11. Ausbeute ca. 200 mg (41%).

IR (Et_2O, -50 °C): 2009 m, 1896 sst, 1850 cm^{-1}, st [ν(C≡O)].

$C_{21}H_{15}O_5PW$ (562.19)

Ber. C 44.87 H 2.69 W 32.70

Gef. C 44.83 H 2.81 W 31.02

5.4.7. Tetracarbonyl[2-(5-methyl-2-furyl)ethyldiphenylphosphan]wolfram (15)

Einwaage 403 mg (0.65 mmol) 12. Ausbeute ca. 160 mg (42%). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 590 (M^+, bez. auf ^{184}W). - IR (Et_2O, -50 °C): 2018 m, 1902 sst, 1876 st, 1838 cm^{-1}, m [ν(C≡O)].

$C_{23}H_{19}O_5PW$ (590.24)

Ber. C 46.80 H 3.24 W 31.15

Gef. C 46.96 H 3.21 W 29.79

5.5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tetracarbonyldiphosphanwolfram-Komplexe (16, 17)

Zu einer bei -50 °C frisch hergestellten Lösung von 14 bzw. 15 in 120 ml Ether tropft man langsam eine solche aus der äquimolaren Menge PPh_3 bzw. $P(OMe)_3$ in 100 ml Ether. Anschließend läßt man innerhalb 6 h auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der betreffende Rückstand in 20 ml n-Hexan bzw. 60 ml n-Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert (P4). Nach Entfernen des Solvens und Trocknen der Komplexe im Hochvakuum erhält man analysenreines, kristallines 16 bzw. wachsartiges 17.

5.5.1. cis-Tetracarbonyl[trifurfurylphosphan][triphenylphosphan]wolfram (16)

Einwaage 423 mg (0.71 mmol) 10f und 185.4 mg (0.71 mmol) PPh_3. Ausbeute 310 mg (52%). Schmp. 135 °C. - MS (Feld-

desorption, 8 kV): m/e = 832 (M^+, bez. auf ^{184}W). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 128.4-137.1 (m; C-Ph). - IR ($CHCl_3$/n-Hexan): 2022 m, 1927 st, 1904 cm^{-1}, sst [ν(C≡O)].

$C_{37}H_{30}O_7P_2W$ (832.46)

Ber. C 53.39 H 3.63 W 22.09

Gef. C 53.57 H 3.81 W 21.11

5.5.2. cis-Tetracarbonyl[trimethoxyphosphan][2-(5-methyl-2-furyl)ethyldiphenylphosphan]wolfram (17)

Einwaage 548 mg (0.89 mmol) 12 und 110 mg (0.89 mmol) $P(OMe)_3$. Ausbeute 260 mg (41%). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 714 (M^+, bez. auf ^{184}W). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 13.5 [s; $PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O$]; 51.8 [d, $^2J_{PC}$ = 4.0 Hz; $P(OMe)_3$]; 127.9-137.8 (m; C-Ph). - IR (n-Hexan): 2029 st, 1940 sst, 1920 sst, 1912 cm^{-1}, sch [ν(C≡O)].

$C_{26}H_{28}O_8P_2W$ (714.32)

Ber. C 43.72 H 3.95 W 25.74

Gef. C 43.99 H 4.12 W 23.98

6. Kristallstruktur von trans-$(OC)_4Cr[CH_3P(C_4H_3O)_2]_2$ (8c)

Gelbe Einkristalle von 8c erhält man aus n-Hexan, wobei einer mit den ungefähren Abmessungen 0.1 x 0.2 x 0.4 mm^3 für die röntgenographischen Untersuchungen verwendet wurde. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer; sie wurden anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung verfeinert (vgl. Tab. VIII). Aus den gefundenen Auslöschungen ließ sich die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ ableiten. Im Beugungswinkelbereich von θ = 3-28° wurden mit Mo-K_α-Strahlung und ω/θ-Scan 6167 Reflexe gemessen. Nach LP- und Absorptionskorrektur sowie der Mittelung verblieben 2515 symmetrieunabhängige Intensitäten mit $I \geq 3\sigma(I)$. Die Lösung der Struktur gelang mit einer Patterson-Synthese[101], aus der sich die Lagen der Cr- und P-Atome berechnen ließen. Anschließende Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Positionen der noch fehlenden Atome. Eine Verfeinerung der Lageparameter aller Atome (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen R-Wert von 0.08. Bei der Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der Gütefaktor auf 0.045. In diesem Stadium wurden die H-Atome der Furanringe berechnet und in die Verfeinerung einbezogen. Die nachfolgende Differenz-

---

*Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50636, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Fourier-Synthese zeigte dann die Positionen der noch fehlenden H-Atome der Methylgruppe, bei deren Einschluß die Verfeinerung schließlich zum endgültigen R-Wert von 0.031 konvergierte.

Tab. VIII. Kristalldaten von 8c

Molekülformel	$Cr_1P_2O_8C_{22}H_{18}$
Molmasse	524.33
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	a = 1004.8(3) pm
	b = 1431.1(3) pm
	c = 826.2(3) pm
	β = 98.87(3)°
	Z = 2
	V = 1173.8 · 10^6 pm^3
	$d_{ber.}$ = 1.484 g/cm^3

7. Homologisierungsversuche von Methanol mit den Liganden 1a,c,e, 4a-f, 5, 6, 7 und den Phosphoniumsalzen 2a,g-f, 3

Der Methanolumsatz wurde aus der gaschromatographisch bestimmten Menge an nicht umgesetztem Methanol, die Selektivität aus der Menge an verbrauchtem Methanol unter Berücksichtigung der Anzahl von Methylgruppen in den einzelnen Molekülen berechnet.

7.1. Allgemeine Vorschrift für die Druckversuche

Mischungen aus 50.0 g (1561 mmol) Methanol, 0.97 g (3.90 mmol) $Co(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$, 0.11 g (0.39 mmol) $RuCl_3 \cdot 3\ H_2O$, 0.99 g (7.80 mmol) I_2 und der jeweils 7.80 mmol entsprechenden Menge Phophorverbindung werden im Autoklaven 2 h bei 180 °C einem H_2/CO-Anfangsdruck von 200 bar ausgesetzt (vgl. Tab. IX). Nach dem raschen Abkühlen und Abfiltrieren eines eventuell aufgetretenen festen Rückstandes wird das Produktgemisch gaschromatographisch untersucht.

7.2. Gaschromatographische Untersuchungen

Der Gaschromatograph wurde temperaturprogrammiert betrieben: Isotherm 70 °C/9 min, 150 °C/9 min, Aufheizrate 40 °C/min; Injektortemperatur 190 °C. Als Trägergas diente H_2 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 ml/min und einem Splitverhältnis von 1:80. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte nach einer GC-MS-Untersuchung an Hand der Retentionszeiten. Zur quantitativen Bestimmung diente i-Butanol als interner Standard.

Tab. IX. Ligandmenge, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der identifizierten Produkte in Gewichtsprozent (200 bar, 180 °C)

Versuchs-Nr.	Ligand	Ligandmenge [g]	MeOH [%]	EtOH [%]	MeOAc [%]	EtOAc [%]	n-PrOH [%]	Bedingungen
1	6	2.1	20.3	2.5	28.5	1.3	--	a
2	6	2.1	23.2	7.0	4.0	0.6	0.2	b
3	6	2.1	54.3	20.6	2.5	0.5	0.4	c
4	6	2.1	50.2	21.9	3.3	0.7	0.5	d
5	6	2.1	68.5	14.5	1.3	--	0.2	e
6	4a	2.1	56.5	17.2	2.6	0.4	0.2	c
7	4b	2.4	48.9	19.7	3.2	0.5	0.5	c
8	4c	1.6	33.4	15.5	3.5	0.8	0.2	c
9	4d	1.8	50.1	20.8	2.9	0.7	0.3	c
10	4e	2.0	53.5	16.6	2.9	0.5	0.4	c
11	4f	2.1	44.7	15.4	2.7	0.4	0.2	c
12	PPh_3	2.1	54.7	13.8	2.4	0.3	0.3	c
13	3	3.3	78.9	5.1	1.8	--	0.1	f

Fortsetzung von Tab. IX.

Versuchs-Nr.	Ligand	Ligand-menge [g]	MeOH [%]	EtOH [%]	MeOAc [%]	EtOAc [%]	n-PrOH [%]	Bedingungen
14	3	3.3	47.8	11.9	3.4	0.4	0.1	c
15	2a	3.4	47.7	18.7	2.8	0.5	0.3	c
16	2d	3.4	55.1	16.0	2.9	0.4	0.6	f
17	2d	3.4	42.9	16.1	3.3	0.5	0.3	c
18	2e	3.2	52.3	16.0	3.3	0.4	0.4	c
19	2f	3.4	52.2	17.1	2.9	0.4	0.4	c
20	7	2.3	45.1	18.4	3.5	0.6	0.3	c
21	5	2.0	54.5	19.7	2.5	0.5	0.4	c
22	1a	1.9	48.1	22.3	2.1	0.4	0.3	c
23	1c	1.4	49.3	6.6	2.2	0.2	--	c
24	1e	1.7	52.2	20.7	2.7	0.6	0.6	c

[a] H_2/CO = 0.66:1; [b] H_2/CO = 1:1; [c] H_2/CO = 1.5:1; [d] H_2/CO = 2:1; [e] H_2/CO = 3:1;

[f] H_2/CO = 1.5:1 ohne I_2

LITERATURVERZEICHNIS

1) J. SCHMIDT, Das Kohlenmonoxid, 2. Aufl., Akademische Verlagsanstalt Goest und Portig KG. Leipzig 1950.

2) W. FUCHS, Notwendige Schritte Deutscher Technik, Heft 3 (1953).

3) R. A. SHELDON, Catalysis by Metal Complexes, Chemicals from Synthesis Gas, S. 149, D. Reidel Publishing Co., Dortrecht, Boston, Lancester 1983.

4) I. WENDER, Catal. Rev.-Sci. Eng. 26, 303 (1984).

5) D. L. KING und J. H. GRATE, Chemtech 1985, 244.

6) M. RÖPER, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie 37, 506 (1984).

7) D. FORSTER, Adv. Organomet. Chem. 17, 255 (1979).

8) J. KEISTER und R. GENTILE, J. Organomet. Chem. 222, 143 (1981).

9) B. D. DOMBEK, Adv. Catal. 32, 325 (1983).

10) L. L. HIRST in Chemistry of Coal Utilisation, Bd. 2, S. 1846, J. Wiley and Sons, New York 1945.

11) E. W. WHITE, Chem. Ind. 54, 218 (1949).

12) J. FALBE, Chemierohstoffe aus Kohle, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.

13) H. BAHRMANN und B. CORNILS, Chemiker-Ztg. 104, 39 (1980).

14) B. K. WARREN und B. D. DOMBEK, J. Catal. 79, 334 (1983).

15) I. WENDER, M. ORCHIN und R. LEVINE, J. Am. Chem. Soc. 71, 4160 (1949).

16) I. WENDER, M. ORCHIN und H. BREENFIELD, J. Am. Chem. Soc. 73, 2656 (1951).

17) I. WENDER, M. ORCHIN und R. A. FRIEDEL, Science 113, 206 (1951).

18) D. W. SLOCUM in Catalysis in Organic Synthesis (W. H. Jones), S. 245, Academic Press, New York 1980.

19) B. CORNILS in Chemierohstoffe aus Kohle (J. Falbe), S. 329, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.

20) F. PIACENTI und M. BIANCHI in Organic Synthesis via Metal Carbonyls (I. Wender und P. Pino), Bd. 2, S. 1, Wiley Interscience, New York 1977.

21) I. WENDER, Catal. Rev. 14, 97 (1976).

22) H. BAHRMANN und B. CORNILS in New Synthesis with Carbon Monoxide (J. Falbe), S. 226, Springer Verlag, Berlin 1980.

23) H. DUMAS, J. LEVISALLES und H. RUDLER, J. Organomet. Chem. 177, 239 (1979).

24) M. J. CHEN und H. M. FEDER, "Eighth Conference on Catalysis in Organic Synthesis", New Orleans June 2-4 1980.

25) G. BRACA, G. SBRANA, G. VALENTINI, G. ANDRICH und G. GREGORIO in Fundamental Research in Homogeneous Catalysis (M. Tsutsui), Bd. 3, 221, Plenum Press, New York 1979.

26) Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG (Erf. A. FREMERY, M. ELSTNER und J. ZIMMERMANN), D. O. S. 2 726 978 (4.1.1979) [Chem. Abstr. 90, 86734k (1979)].

27) BASF Aktiengesellschaft (Erf. G. WIETHEL, K. EDER und A. SCHEUERMANN), D. B. P. 867 849 (19.2.1953) [Chem. Abstr. 48, 1408a (1954)].

28) K. H. ZIESECKE, Brennstoff-Chem. 33, 385 (1952).

29) E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. E. BROOKS), U. S. P. 2 457 204 (28.12.1948) [Chem. Abstr. 43, 3443b (1949)].

30) E. I. du Pont di Nemours & Co. (Erf. W. F. GRESHAM), U. S. P. 2 623 906 (30.12.1952) [Chem. Abstr. 47, 2199b (1953)].

31) E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. W. F. GRESHAM), U. S. P. 2 535 060 (26.12.1950) [Chem. Abstr. 45, 4738b (1951)].

32) BASF Aktiengesellschaft (Erf. W. REPPE und H. FRIEDRICH), D. B. P. 897 403 (19.11.1953) [Chem. Abstr. 50. 16830c (1956)].

33) I. BERTY, L. MARKO und D. KOLLO, Chem. Techn. 8, 260 (1956).

34) Shell Intern. Res. Maatschappij B. V. (Erf. L. H. SLAUGH), D. B. P. 2 625 627 (30.12.1976) [Chem. Abstr. 87, 5373e (1977)].

35) I. WENDER, Catal. Rev. 14, 112 (1976).

36) J. KORFF und K.-H. KEIM in C_1-Chemie, Expertengespräch und Statusseminar, veranstaltet von der Projektleitung Rohstofforschung, KFA Jülich GmbH, im Auftrag des BMFT, S. 1, 1982.

37) P. HEIMBACH, J. KLUTH und H. SCHENKLUHN, Kontakte (Merck), Heft 2, 3 (1982).

38) P. HEIMBACH, J. KLUTH und H. SCHENKLUHN, Kontakte (Merck), Heft 3, 33 (1982).

39) T. BARTIK, P. HEIMBACH und H. SCHENKLUHN, Kontakte (Merck), Heft 1, 16 (1983).

40) T. BARTIK, P. HEIMBACH, P. NDALUT, H.-G. PREIS, H. SCHENKLUHN und H. STURM, Kontakte (Merck), Heft 2, 14 (1983).

41) H. LOEVENICH und M. RÖPER, C_1 Mol. Chem. 1, 155 (1984).

42) Ruhrchemie Aktiengesellschaft (Erf. W. LIPPS, H. BAHRMANN, B. CORNILS und W. KONKOL), D. E. 3 330 507 (10.4.1985) [Chem. Abstr. 102, 220428k (1985)].

43) J. HAGEN, Chemiker-Ztg. 109, 63 (1985).

44) J. HAGEN, Chemiker-Ztg. 109, 203 (1985).

45) M. RÖPER und H. LOEVENICH, J. Organomet. Chem. 255, 95 (1983).

46) L. HORNER und J. RÖDER, Phosphorus 6, 147 (1976).

47) D. W. ALLEN, P. HEATHLEY, B. G. HUTLEY und M. T. J. MELLOR, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1976, 2529.

48) Ch. SCHEYTT, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1982.

49) F. TADDEI und P. VIVARELLI, Org. Magn. Resonance 1970, 319.

50) A. SCHMIDPETER und J. EBELING, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 209 (1968).

51) O. J. SCHERER und P. KLUSMANN, Angew. Chem. 80, 560 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 541 (1968).

52) O. J. SCHERER und P. KLUSMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. 370, 171 (1969).

53) P. C. CROFTS und D. M. PARKER, J. Chem. Soc. C 1970, 332.

54) F. W. WEHRLI und T. WIRTHLIN, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, S. 84-86, Heyden, London 1980.

55) H. J. JAKOBSEN und O. MANSCHER, Acta Chem. Scand. 25, 680 (1971).

56) A. KIEWIET, J. DE WIT und W. D. WERINGA, Org. Magn. Reson. 6, 461 (1974).

57) E. LINDNER, H. RAUHLEDER, CH. SCHEYTT, H. A. MAYER, W. HILLER, R. FAWZI und P. WEGNER, Z. Naturforsch. 39b, 632 (1984).

58) R. D. RIEKE und S. E. BALES, J. Am. Chem. Soc. 96, 1775 (1974); R. D. RIEKE, P. T.-J. LI, T. P. BURNS und S. T. UHM, J. Org. Chem. 46, 4324 (1981).

59) M. RIEMER, K. ISSLEIB und A. ZSCHUNKE, Z. Chem. 24, 306 (1984); A. ZSCHUNKE und M. RIEMER, ebenda 24, 380 (1984).

60) A. CORVERS, J. H. VAN MIL, M. M. E. SAP und H. M. BUCK, Recueil, J. Royal Netherlands Chem. Soc. 96, 18 (1977).

61) C. MAVEL, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1, 251 (1966).

62) W. PETERS und G. HÄGELE, Z. Naturforsch. 38b, 96 (1983).

63) S. O. GRIM, W. MCFARLANE, E. F. DAVIDOFF und T. J. MARKS, J. Phys. Chem. 70, 581 (1966).

64) S. O. GRIM, W. MCFARLANE und E. F. DAVIDOFF, J. Org. Chem. 32, 781 (1967).

65) D. W. ALLEN und B. F. TAYLOR, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 51.

66) L. K. PETERSON, I. W. JOHNSON, J. K. HOYANO, S. AU-YEUNG und B. GOUR, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 935 (1981).

67) H. J. PLASTAS, J. M. STEWART und S. O. GRIM, Inorg. Chem. 12, 265 (1973).

68) W. STROHMEIER und F.-J. MÜLLER, Chem. Ber. 102, 3608 (1969).

69) S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND und W. MCFARLANE, J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).

70) J. ELLERMANN und H. GÄBELEIN, Z. Anorg. Allg. Chem. 449, 61 (1979).

71) J. APEL, R. BACHER, J. GROBE und D. LE VAN, Z. Anorg. Allg. Chem. 453, 39 (1979).

72) J. M. JENKINS, J. R. MOSS und B. L. SHAW, J. Chem. Soc. (A) 1969, 2796.

73) P. E. GARROU, Chem. Rev. 81, 229 (1981).

74) M. ONISHI, T. ITO und K. HIRAKI, J. Organomet. Chem. 209, 123 (1981).

75) E. G. FINER und R. K. HARRIS, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 6, 61 (1971).

76) H. J. KELLER in NMR Basic Principles and Progress (P. Diehl, E. Fluck und R. Kosefeld), Vol. 2, Verlag Springer Berlin, Heidelberg und New York 1970.

77) E. LINDNER, H. A. MAYER und S. MEYER, unveröffentlichte Ergebnisse.

78) H. L. KRAUSS, Nachr. Chem. Techn. 16, 260 (1968).

79) H. HELLMANN, J. BADER, H. BIRKNER und O. SCHUMACHER, Ann. Chem. 659, 49 (1962).

80) J. BADER, Dissertation, Universität Tübingen 1961.

81) R. K. VALETDINOV, E. V. KUZNETSOV, R. R. BELOVA, R. K. MUKHAEVA, T. J. MALYKINA und M. KH. KHASANOV, Zh. Obshch. Khim. 37, 2269 (1967); J. Gen. Chem. (USSR) 37, 2154 (1967).

82) S. H. METZGER, C. W. BASEDEL und A. F. ISBELL, J. Org. Chem. 29, 627 (1964).

83) G. BECKER und W. HÖLDERICH, Chem Ber. 108, 2484 (1975).

84) G. FRITZ und W. HÖLDERICH, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 104 (1976).

85) F. FRITZ und W. HÖLDERICH, Z. Anorg. Allg. Chem. 431, 76 (1977).

86) G. BECKER, O. MUNDT, M. RÖSSLER und E. SCHNEIDER, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 42 (1978).

87) D. WITTENBERG und H. GILMAN, J. Org. Chem. 23, 1064 (1958).

88) R. APPEL und K. GEISLER, J. Organomet. Chem. 112, 61 (1976).

89) G. W. LUTHER und G. BEYERLE, Inorg. Synth. 17, 186 (1977).

90) J. E. ZANETTI, J. Am. Chem. Soc. 49, 1061 (1927).

91) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 2021, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1978.

92) M. A. BENNET, L. PRATT und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1961, 2037.

93) W. SCHÖNIGER, Microchim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

94) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Microchim. Acta 1961, 866.

95) F. VIEBÖCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 3207 (1930).

96) T. LEIPERT, Mikrochem., Pregel-Festschrift, 1929, 266.

97) B. WURZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).

98) S. W. PARR, J. Am. Chem. Soc. 30, 764 (1908).

99) E. SCHULEK und I. BOLDIZSAR, Z. Analyt. Chem. 120, 410 (1940).

100) G. SCHMITZ, Z. Analyt. Chem. 45, 512 (1906).

101) Structure Determination Package (SDP) von B. A. FRENZ & Associates, Inc., College Station, Texas 77840, USA und Enraf-Nonius, Delft, Holland.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Hydrocarbonylierung von Methanol zu sauerstoffhaltigen C_2-Kohlenwasserstoffen stellt einen möglichen Syntheseweg für die Gewinnung wichtiger Rohstoffe auch auf Kohlebasis dar. Zur Optimierung des Reaktionsverlaufs, die für eine technische Anwendung der Methanolhydrocarbonylierung Voraussetzung ist, wurden in der Vergangenheit, mit Ausnahme der Ligandensteuerung, fast alle Parameter variiert. Wichtige Teilschritte im Katalysecyclus, wie oxidative Addition des Substrats und reduktive Eliminierung der abreagierten Spezies, sollten sich durch den Einsatz geeigneter Liganden günstig beeinflussen lassen. Die vorliegende Abhandlung widmet sich deshalb zunächst dem erstmaligen Zugang zu elektronenreichen, mehrzähnigen Ligandensystemen, welche neben einem Ankeratom zusätzlich schwache Donorfunktionen aufweisen, die in der Lage sind, am Katalysatormetall ständig reversibel freie Koordinationsstellen zu schaffen, ohne daß der Ligand vollständig vom Komplexrumpf abgetrennt wird. Das Donorsystem, bei dem es sich um das π-System oder das Sauerstoffatom eines Furanringes handelt, kann dabei entweder direkt oder über eine Methylenfunktion an den Phosphor als Ankeratom gebunden sein.

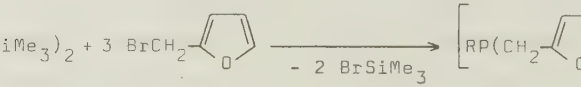
Potentiell zwei- und dreizähnige Furylphosphane erhält man nach einer modifizierten Literaturvorschrift aus mono- und bifunktionellen Chlororganylphosphanen und Furyllithium in Ether/n-Hexan:

(1)

R = Ph, Me, t-Bu

(2)

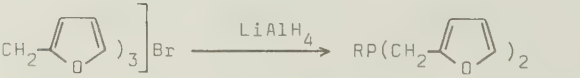
Erheblich mehr Aufwand erfordert die Erzeugung ein- bis vierzähniger Furfurylphosphane. Man gewinnt sie über eine mehrstufige Synthese, ausgehend von Mono-, Bis- bzw. Tris(trimethylsilyl)phosphanen und überschüssigem Furfurylbromid über die entsprechenden Phosphoniumsalze, aus denen sich schließlich mit $LiAlH_4$ eine Furfurylgruppe abspalten läßt:



(3)

R = Ph, Mes, Me, t-Bu, $CH_2C_4H_3O$

(4)

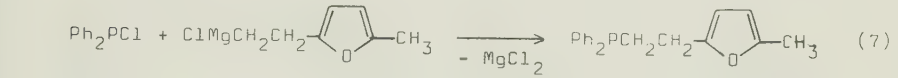


(5)

(6)

über erneute Phosphoniumsalzbildung von $P(CH_2C_4H_3O)_3$ mit Ethyliodid und nochmaligem Abbau mit $LiAlH_4$ entsteht auch die Ethylverbindung $EtP(CH_2C_4H_3O)_2$.

Durch Einwirkung von Ph_2PCl auf die durch Umsetzung von Magnesium mit 1-Chlor-2-(5-methyl-2-furyl)ethan isolierbare Grignard-Verbindung $ClMgCH_2CH_2C_4(CH_3)H_2O$ ist auch der zweizähnige P,O-Ligand $Ph_2PCH_2CH_2C_4(CH_3)H_2O$ zugänglich:



(7)

Bei den neuartigen Furyl- und Furfurylphosphanen handelt es sich durchweg um farblose, zum Teil kristalline, in polaren organischen Solventien gut lösliche Verbindungen. Sie sind oxidationsempfindlich, jedoch hydrolysebeständig und thermisch stabil. Ihre Struktur und Zusammensetzung ergibt sich im wesentlichen aus den Massen- und NMR-Spektren.

Um die komplexchemischen Eigenschaften der hier beschriebenen Liganden zu prüfen, wurden diese mit Carbonylchrom- oder -wolfram-Komplexen umgesetzt, welche über leicht austauschbare Gruppen verfügen. Furylphosphane reagieren dabei, wohl aus sterischen Gründen, grundsätzlich nur einzähnig. Dies ergibt sich am Beispiel der Verbindung $(OC)_4Cr[CH_3P(C_4H_3O)_2]_2$ durch eine Röntgenstrukturanalyse. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$. Die P-Liganden befinden sich in trans-Position.

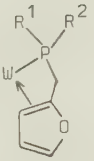
Dagegen lassen sich die Furfurylphosphane $RP(CH_2C_4H_3O)_2$, $Ph_2PCH_2C_4H_3O$ und $Ph_2PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O$ durch eine schrittweise photochemisch induzierte CO-Substitution an $W(CO)_6$ zur Zweizähnigkeit zwingen:

$$L + (OC)_5WTHF \xrightarrow{THF} (CO)_5WL \qquad (8)$$

$L = RP(CH_2C_4H_3O)_2$, $Ph_2PCH_2C_4H_3O$, $Ph_2PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O$

$R = Ph$, Mes, Me, t-Bu, $CH_2C_4H_3O$

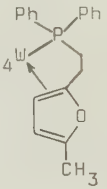
$$(OC)_5WR^1R^2PCH_2C_4H_3O \xrightarrow[-\ CO]{h\nu/Ether} (OC)_4W\langle \qquad (9)$$



$R^1 = CH_2C_4H_3O$; $R^2 = Ph$, Mes, Me, t-Bu, $CH_2C_4H_3O$

$R^1 = R^2 = Ph$

$$(OC)_5WPh_2PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O \xrightarrow[-\ CO]{h\nu/Ether} (OC)_4W\langle \qquad (10)$$



Die beim Übergang von den Pentacarbonyl- zu den Tetracarbonyl-wolfram-Komplexen gefundene Tieffeldverschiebung in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren spricht nicht für W—O-Kontakt durch Bildung fünf- bzw. sechsgliedriger Chelatringe, sondern eindeutig für η^2-Koordinierung je eines Furanringes, so daß die extrem thermolabilen, schon mit wenig polaren Solventien reagierenden Komplexe als viereinhalb- bzw. fünfeinhalbgliedrige Ringsysteme zu formulieren sind. Im Einklang mit dieser schwachen Wolfram-Furan-π-Wechselwirkung steht auch die leichte Addierbarkeit von tertiären Phosphanen schon unter sehr milden Bedingungen:

$$(OC)_4WP(CH_2C_4H_3O)_3 \xrightarrow{PPh_3} \underline{cis}\text{-}(OC)_4[PPh_3]WP(CH_2C_4H_3O)_3 \quad (11)$$

$$(OC)_4WL \xrightarrow{P(OMe)_3} \underline{cis}\text{-}(OC)_4[(MeO)_3P]WL \quad (12)$$

L = $Ph_2PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O$

Im letzten Teil der Arbeit wurden die hier vorgestellten Liganden bezüglich ihres Einflusses auf Umsatz und Selektivität der Hydrocarbonylierung von Methanol zu Ethanol überprüft. Unter Verwendung von $Co(OAc)_2$, I_2 und $RuCl_3$ als Katalysatormetall, Aktivator bzw. Cokatalysator, erwies sich ein Synthesegasverhältnis von H_2/CO = 1.5:1 als vorteilhaft. Mit Selektivitäten bis 56% bei Umsätzen von ca. 32% liefern die potentiell zweizähnigen Vertreter die besten Ergebnisse. Innerhalb der Gruppen der dreizähnigen Furyl- und Furfurylliganden sind die Aryl- den Alkylderivaten bezüglich Ethanolselektivität jeweils überlegen. Trotz vermutlich gleichem elektronischen Einfluß des Phosphors auf das Katalysatormetall führt die Verwendung von $Ph_2PC_2H_4C_4(CH_3)H_2O$ gegenüber $Ph_2PCH_2C_4H_3O$ zu niedrigerer Selektivität. Die geringste Ethanolselektivität weisen die methylsubstituierten Phosphane auf. Die Ergebnisse zeigen, daß neben einer hohen Basizität des Phosphors, die zwar die oxidative Addition von Methyliodid erleichtert, jedoch auch eine reduktive Eliminierung von Acetyliodid begünstigt, auch stereochemische Effekte, wie ungünstige Anordnung der Donorfunktionen im Furanring, von Bedeutung sind. Der Einsatz entsprechender Phosphoniumsalze führt zu einem geringen Rückgang der Selektivität bei etwas höherem Umsatz, da hier keine Alkylierungsreaktion der Phosphane mit Methyliodid in Konkurrenz treten kann.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - G. Gauglitz -

F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier -

M. Hanack - V. Hoffmann - S. Kemmler-Sack - D. Krug -

U. Kunze - E. Lindner - I.-P. Lorenz - H. Oberhammer -

D. Oelkrug - H. Pauschmann - G. Pausewang - A. Rieker -

W. Rüdorff - W. Rundel - F. F. Seelig - H. Stegmann -

J. Strähle - H. Suhr - W. Voelter - W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Christoph Immanuel Scheytt

geboren am 09. Juli 1953 in Schwäbisch Hall

Eltern: Martin Scheytt, Pfarrer

Margarete Scheytt, geb. Mayer

Seit August 1979 verheiratet mit Gerda geb. Schramm.

Drei Kinder, geb. am 01. Januar 1981, 15. März 1982, 18. Januar 1984.

Schulbesuch

1960 - 1964	Volksschule Mühlacker-Dürrmenz
1964 - 1969	Gymnasium Mühlacker
1969 - 1972	Schickhardt-Gymnasium Herrenberg
	Reifezeugnis vom 21. Juni 1972

Zivildienst

April 1973 -	im Krankentransport- und Unfallrettungsdienst
Juli 1974	beim Deutschen Roten Kreuz.

Studium

WS 1972/73	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Tübingen
ab WS 1974/75	Wiederaufnahme des Chemiestudiums an der Universität Tübingen
April 1978	Diplom-Vorexamen
Dez. 1981	Diplom-Hauptexamen
Febr. 1982 -	Diplomarbeit über das Thema: "Synthese und Eigenschaften
Sept. 1982	mehrzähniger Alkyl(furyl)phosphane".
Okt. 1982 -	Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der
Jan. 1986	Universität Tübingen unter Leitung von
	Prof. Dr. E. Lindner.
Seit Juni 1983	Wissenschaftlicher Angestellter und Assistent im
	Anorganisch-Quantitativen Praktikum.